

Universidade Federal do Paraná

Cesar Augusto Machado de Moraes

ESPALHAMENTO DE LUZ EM UMA MISTURA BINÁRIA
DE GASES POLIATÔMICOS

Curitiba
2018

Universidade Federal do Paraná

Cesar Augusto Machado de Moraes

ESPALHAMENTO DE LUZ EM UMA MISTURA BINÁRIA DE GASES POLIATÔMICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Marques Junior

Curitiba
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

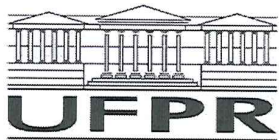
M827e Moraes, Cesar Augusto Machado de
 Espalhamento de luz em uma mistura binária de gases poliatômicos / Cesar Augusto Machado
 de Moraes. – Curitiba, 2018.
 70 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

Orientador: Wilson Marques Jr.

1. Espalhamento de luz. 2. Teoria cinética dos gases. 3. Poliatômico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marques Jr, Wilson. III. Título.

CDD: 541



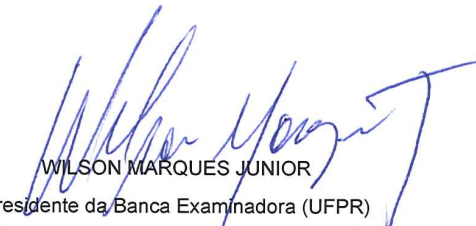
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

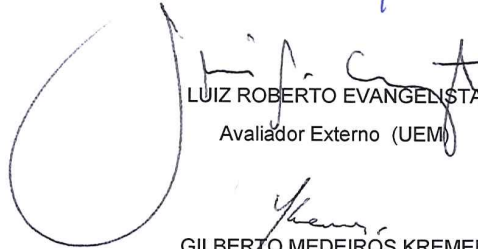
TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CESAR AUGUSTO MACHADO DE MORAES** intitulada: "**Espalhamento de luz em uma mistura binária de gases poliatômicos**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 20 de Fevereiro de 2018.


WILSON MARQUES JUNIOR
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LUIZ ROBERTO EVANGELISTA
Avaliador Externo (UEM)


GILBERTO MEDEIROS KREMER
Avaliador Interno (UFPR)

Agradecimentos

À minha família, em especial à minha mãe, por todo o apoio, paciência e auxílio.

Aos meus amigos da Pós-Graduação, que pacientemente me ajudaram em diversas situações.

À minha companheira, que me dá ânimo e energia para continuar.

Ao CNPq e ao programa de Pós-Graduação em Física da UFPR, pelo auxílio financeiro e instalação física.

Ao meu orientador, que pacientemente verificou todos os cálculos.

À Deus.

Resumo

Diferentes técnicas de espalhamento de luz forneceram, ao longo dos anos, importantes informações a respeito das propriedades físicas e químicas dos materiais. Em fluídos, especificamente em gases, o estudo das interações entre luz e átomos fornece informações sobre a constante dielétrica e coeficientes de transporte.

Lord Rayleigh, um dos primeiros a estudar a coloração azul do céu, escreveu em seus *Scientific Papers* que a origem da luz visível se dá pelo desvio de seus cursos regulares das partículas que compõem o meio. Como se sabe da teoria clássica do eletromagnetismo, ondas incidentes exercem força sobre as partículas, que são aceleradas e emitem radiação.

Flutuações na densidade, pressão, velocidade e fluxos de calor resultam na perturbação da constante dielétrica. Da teoria do eletromagnetismo, é possível relacionar o campo elétrico espalhado com flutuações na constante dielétrica, como será apresentado no capítulo segundo.

Em experimentos de espalhamento de luz, a grandeza medida em laboratório é chamada de *fator de estrutura dinâmico*. Utilizando a teoria das funções de correlação, mostra-se que tal grandeza é calculada a partir de correlações em tempos diferentes do campo elétrico espalhado, e portanto, de flutuações na constante dielétrica.

O objetivo deste trabalho é, então, calcular o fator de estrutura dinâmico para uma mistura binária de gases poliatômicos utilizando uma teoria de seis campos: densidade da mistura, concentração de um constituinte, divergente da velocidade da mistura e temperatura; e uma teoria de 9 campos, em que soma-se a velocidade relativa dos constituintes.

Palavras-chave: Espalhamento de luz; teoria cinética dos gases; poliatômico.

Abstract

Different light scattering techniques have always provided important informations regarding the physical and chemical properties of materials. In fluids, or more specifically in gases, the study of the interactions between light and atoms provides informations about the dielectric constant and the transport coefficients.

Lord Rayleigh, one of the first to study the blue-colored sky, wrote in his *Scientific Papers* that the origin of the light we are able to see is due to small suspended particles which divert from its regular course. As it is known from the classical theory of electromagnetism, the incident electromagnetic wave exerts a force on the particles, which accelerate and emit radiation.

The fluctuations in density, pressure, velocity and heat fluxes appears in the dielectric constant. From the classical theory of electromagnetism it is possible to derive a relation between the scattered field and fluctuations in the dielectric constant. This procedure will be shown in the second chapter.

In light scattering experiments, the quantity measured in laboratories is called *dynamic structure factor*. From the theory of correlation functions, it can be shown that this quantity is derived from correlations between the scattered electric field at different times, and, consequently, from dielectric constant deviations.

Therefore, the objective of this work is to calculate the dynamic structure factor for a binary mixture of polyatomic gases using a six field theory: density of the mixture, concentration of one gas, divergent of velocity of the mixture and temperature; and a nine-field theory, composed of one more equation for the relativity velocity.

Key-words: Light scattering, kinetic theory of gases, polyatomic.

Sumário

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 8 |
| 2 | A teoria eletromagnética do espalhamento | 12 |
| 2.1 | O campo elétrico espalhado | 13 |
| 2.2 | Flutuações e funções de correlação temporal | 16 |
| 2.3 | Fator de Estrutura Dinâmico e a Constante Dielétrica | 17 |
| 3 | O espalhamento de luz em uma mistura binária de gases | 19 |
| 3.1 | Equações hidrodinâmicas | 19 |
| 3.2 | Equações hidrodinâmicas linearizadas | 20 |
| 3.3 | Flutuações das variáveis termodinâmicas | 21 |
| 3.4 | Fator de estrutura dinâmico | 24 |
| 4 | Espalhamento de luz em uma mistura binária poliatômica | 29 |
| 4.1 | Teoria cinética e as equações de campo | 29 |
| 4.2 | Equações constitutivas e a teoria de 6 campos | 31 |
| 4.2.1 | Equação constitutiva para a pressão dinâmica | 33 |
| 4.2.2 | Equação constitutiva para a pressão deviante | 34 |
| 4.2.3 | Equação constitutiva para o fluxo de calor translacional | 35 |
| 4.2.4 | Equação constitutiva para o fluxo de calor rotacional | 36 |
| 4.2.5 | Equação constitutiva para o fluxo de difusão | 37 |
| 4.3 | Cálculo do fator de estrutura dinâmico | 40 |
| 4.3.1 | Equações de campo linearizadas | 42 |
| 4.4 | Teoria de 9 campos | 45 |
| 5 | Resultados e discussões | 48 |
| 6 | Conclusões | 60 |
| | Referências Bibliográficas | 62 |
| Apêndice A | Termodinâmica dos gases monoatômicos | 64 |
| Apêndice B | Coeficientes para uma mistura de gases poliatômicos | 66 |

Capítulo 1

Introdução

Muito comuns na área da matéria condensada e estado-sólido, técnicas envolvendo o espalhamento de ondas eletromagnéticas fornecem informações valiosas sobre os tipos de ligações químicas, estrutura de ordenamento dos átomos, espectro de energia das moléculas e outros [1].

Nas palavras de Lord Rayleigh, a origem do espectro de espalhamento está no movimento das partículas: “*It is now, I believe, generally admitted that the light which we receive from the clear sky is due in one way or another to small suspended particles which divert from its regular course*”; frase retirada do *Scientific Papers*, de sua autoria [2]. Em uma tradução direta, “é, agora, acredito eu, admitido amplamente que a luz que recebemos do céu aberto é, de uma forma ou de outra, devido às pequenas partículas que desviam de seus cursos regulares”. Essa foi a frase inicial do capítulo oitavo, em que discutiu acerca do espalhamento da luz na atmosfera e a origem da cor azul do céu.

Apesar de se referir ao espalhamento da luz na atmosfera gasosa, a ideia fundamental de que as partículas se movimentam quando interagem com um campo eletromagnético se aplica em todas as situações. Mais detalhadamente, se uma onda eletromagnética viaja por uma região cujas propriedades elétricas sofrem variações espaciais ou temporais, a onda é espalhada. Essa variação das propriedades elétricas locais se deve à polarização induzida das partículas, que passam a oscilar e servem como fonte secundária de radiação [1, 3].

O estudo da absorção de ondas eletromagnéticas concede detalhes sobre as energias eletrônica, vibracional e rotacional das moléculas que compõem o material. A estrutura de sólidos e moléculas tem sido estudada através de experimento de difração de raios-x; espalhamento Raman também fornece informações similares aos experimentos de espectroscopia de absorbância. Na técnica de Raman, um fóton pode trocar energia com, ou ganhar de, algum ou vários graus de liberdade relacionados com translação, rotação e/ou vibração. Essa troca gera uma diferença de frequência proporcional à energia da molécula; o espectro da luz espalhada mostrará as frequências de ressonância associadas aos níveis de energia da molécula. Diferente da técnica de espalhamento Raman, a teoria apresentada neste trabalho lida somente com o espalhamento de luz relacionado aos graus de liberdade translacional e rotacional.

Em fluídos, os coeficientes de transporte e constante dielétrica podem ser estimados a partir dos espectros de espalhamento. Tais curvas são compostas de três picos, que recebem o nome de seus estudiosos: um central chamado de *Rayleigh*, e dois simétricos conhecidos por *Brillouin*. É da largura destes dois picos descentralizados que se estima valores para os coeficientes de transporte.

Em experimentos, o que se mede é a chamada *densidade espectral*, que é proporcional à intensidade da luz. A luz é polarizada em uma direção preferencial \hat{n}_i ao passar pelo primeiro polarizador e incide sobre o meio, que define o volume de espalhamento. O detector é posicionado a um ângulo θ em relação ao vetor de onda incidente \vec{k}_i , como mostra a Figura 1.1.

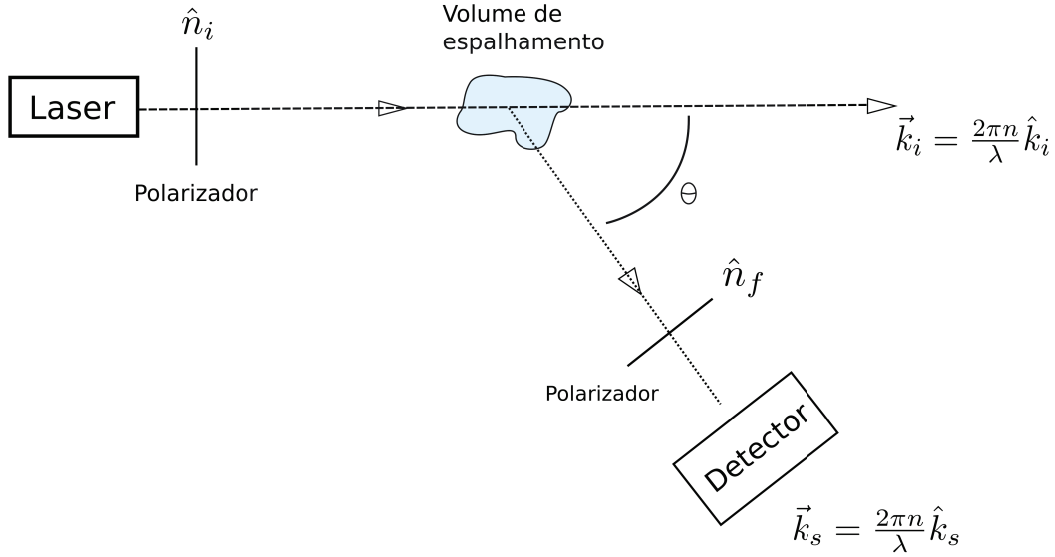


Figura 1.1: Figura esquemática de um experimento de espalhamento de luz.

A luz espalhada passa novamente por um polarizador, que seleciona uma direção \hat{n}_f . Para cada frequência irradiada no fluido é associada uma intensidade medida pelo detector. Ao final do procedimento, têm-se o espectro de espalhamento. Considere, como exemplo, o seguinte espectro para uma mistura de Hélio e Xenônio [4].

A grandeza $S(q, \omega)$ é chamada de fator de estrutura dinâmico, e é proporcional à intensidade da luz medida no detector, enquanto que c_s é a velocidade adiabática do som da mistura em questão e \vec{q} o vetor de onda definido como $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$. O espectro de espalhamento de misturas gasosas que se encontram no regime hidrodinâmico é chamado de Rayleigh-Brillouin, e é constituído por três picos.

O espectro de Rayleigh-Brillouin surge da interação do fóton com os modos hidrodinâmicos do fluido. O pico central, de Rayleigh, descreve as colisões elásticas do fóton, enquanto que os picos de Brillouin exibem o comportamento inelástico das interações energéticas do fóton com o gás; o primeiro pode ganhar, ou ceder energia para os fônons.

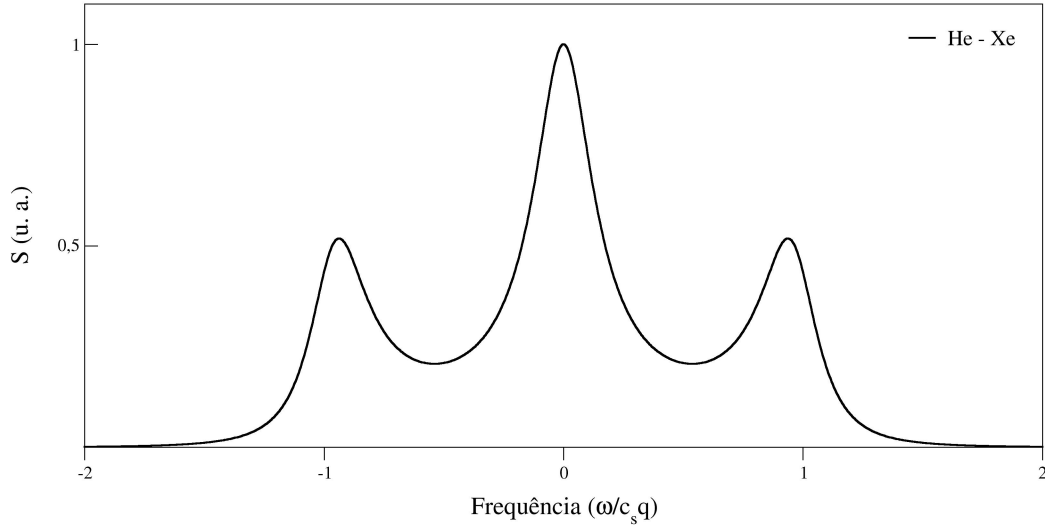


Figura 1.2: O espectro de espalhamento é constituído por três picos, e recebe o nome de *espalhamento de Rayleigh-Brillouin*. Os eixos foram normalizados.

A teoria fundamental do espalhamento de Rayleigh foi primeiramente apresentada em 1881, por John William Strutt, ou Lord Rayleigh. Neste estudo, considerou-se que as partículas, além de não interagentes, eram suficientemente pequenas quando comparadas com o comprimento de onda da luz, de forma que pudessem ser tratadas como dipolos pontuais. Em trabalhos subsequentes, dentre eles os *Scientific Papers*, Rayleigh aperfeiçoou sua teoria para que pudessem ser consideradas partículas esféricas de qualquer tamanho [1].

Enquanto a presente teoria se preocupava somente com a intensidade da luz espalhada, Léon Brillouin, em 1922, publicou a respeito de espalhamentos inelásticos causados por fônons acústicos. Brillouin argumentou que haveriam dois picos simétricos e descentralizados devido ao espalhamento de ondas sonoras em sólidos. Esses picos levaram seu nome [5].

Mountain e Deutch foram os primeiros a estudar a distribuição espectral da luz espalhada por flutuações térmicas espontâneas em misturas binárias [6]. Eles fizeram uso de equações hidrodinâmicas da teoria termodinâmica irreversível de misturas. Da mesma forma que neste trabalho, o estado macroscópico da mistura é caracterizado por seis campos escalares: densidade de massa, concentração, velocidade e temperatura da mistura. A pressão e fluxo de calor são descritas pelas leis de Navier-Stokes e Fourier-Fick.

Dentro deste contexto histórico, o objetivo deste trabalho, portanto, é contribuir com mais duas teorias compostas de seis e nove campos usuais da termodinâmica - a densidade, concentração, temperatura, velocidades e fluxo de difusão da mistura - para determinar o espectro de espalhamento da luz em misturas de gases poliatômicos. Utilizando equações hidrodinâmicas obtidas da teoria cinética dos gases [7], este trabalho faz uso de funções de correlação da constante dielétrica para expressar o fator de estrutura dinâmico.

Das equações de Maxwell do eletromagnetismo, mostra-se que há uma relação direta entre o campo elétrico espalhado e flutuações na constante dielétrica. Esses cálculos serão desenvolvidos no capítulo 2. O procedimento seguinte é relacionar a teoria com os dados experimentais. A densidade espectral é definida como uma função de correlação do

campo elétrico espalhado em tempos diferentes. Com os resultados obtidos das equações de Maxwell, mostra-se que essa gradeza é calculada a partir do o valor médio das flutuações da constante dielétrica. Esse procedimento será mostrado na seção 2.3.

Finalmente, deve-se estudar *como* se dão as perturbações na constante dielétrica. Tais flutuações podem ocorrer em função de variações na densidade, pressão, temperatura e outros fatores. Por isso, utilizando a equação de Boltzmann, deriva-se equações hidrodinâmicas para tais variáveis [8]. Esses procedimentos serão mostrados nos capítulos 3 e 4, em que serão considerados, respectivamente, uma mistura binária monoatômica e uma mistura binária poliatômica.

Ao final deste trabalho, no capítulo 5, os espectros de espalhamento da luz para uma mistura poliatômica serão apresentados. Discursar-se-á a respeito da validade das equações e da origem dos picos [9].

Capítulo 2

A teoria eletromagnética do espalhamento

De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, a onda eletromagnética incidente exerce força sobre as partículas com carga, que são aceleradas e emitem radiação. Por isso, diz-se que a onda polarizou o meio.

O espalhamento em diferentes direções está relacionado com a variação da constante dielétrica ao longo do meio. Considere um experimento de espalhamento em um gás. Por simplicidade, divida o fluido em pequenos volumes que possuem dimensões consideravelmente menores que o comprimento de onda da luz. Nessa condição, todos os átomos que compõem este volume sentem a presença de um único campo elétrico, proveniente da luz; a consideração de que o volume seja pequeno é necessária para assegurar que grande quantidades de átomos não oscilem e produzam um campo diferente.

Se a constante dielétrica do gás for igual em toda a sua extensão, cada pequeno volume espalhará a luz com mesma intensidade e direção e a única direção resultante de espalhamento será a mesma da incidência. A onda espalhada por cada volume será idêntica, mas com fases relativas diferentes devido à posição de cada pequeno volume. No entanto, é possível parear regiões que possuem fases opostas e, portanto, possuem componentes que se cancelam, como mostra a Figura 2.1.

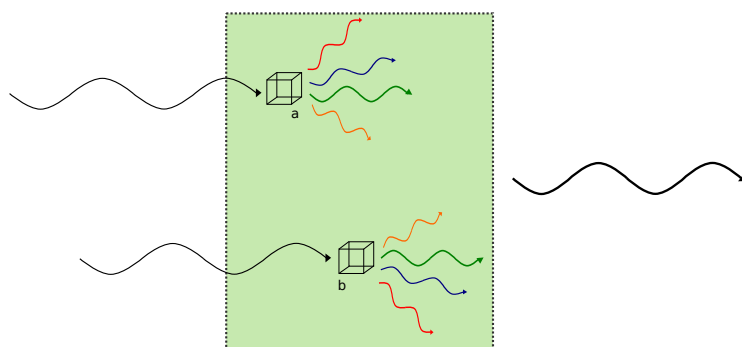


Figura 2.1: As ondas espalhadas pelos volumes **a** e **b** são iguais em amplitude e direção. Portanto, componentes verticais da onda *vermelha* de **a**, por exemplo, sofrerão interferência destrutiva das ondas espalhadas de **b**.

Se, no entanto, a constante dielétrica não for mais constante em toda a extensão do

fluido, as ondas espalhadas por diferentes pontos não possuirão amplitudes e direções iguais, de forma que não há interferência destrutiva completa, como mostra a Figura 2.2.

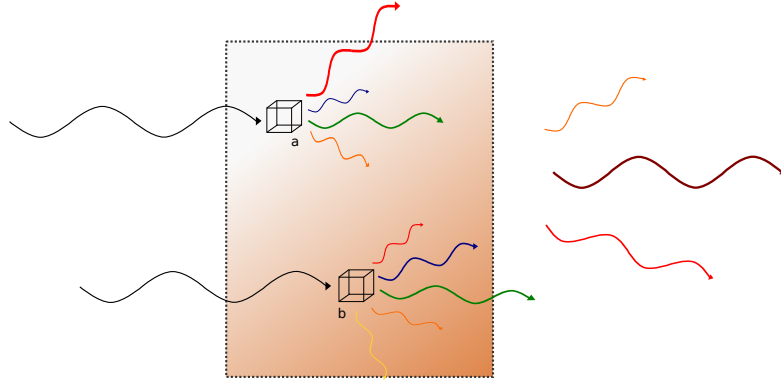


Figura 2.2: A constante dielétrica não é constante, de forma que as ondas espalhadas em diferentes regiões não serão iguais. Agora, não há cancelamento total das componentes verticais da onda espalhada [3].

Assim, o espectro de espalhamento de um fluido está relacionado com flutuações locais da constante dielétrica. É necessário, portanto, compreender e descrever essa variação temporal e local das propriedades do meio. Faz-se isso através de funções de correlação, que serão apresentadas neste capítulo.

2.1 O campo elétrico espalhado

Devido às condições experimentais e objetivos propostos, o meio onde ocorrerá espalhamento pode ser tratado como um gás ideal, sem densidade de carga ou densidade de corrente. Assim, as equações de Maxwell se reduzem a [3]

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.4)$$

em que \vec{E} é o campo elétrico, \vec{D} o deslocamento elétrico e \vec{H} o campo magnético. Devido à propriedade aditiva de vetores, tais campos podem ser escritos como a soma das partes incidente e espalhada, como se segue:

$$\vec{E} = \vec{E}^I + \vec{E}^S, \quad (2.5)$$

$$\vec{D} = \vec{D}^I + \vec{D}^S, \quad (2.6)$$

$$\vec{H} = \vec{H}^I + \vec{H}^S, \quad (2.7)$$

em que o subíndice I refere-se ao termo incidente e o S ao espalhado (do inglês, scattered). Tanto os campos incidentes quanto espalhados satisfazem as equações de Maxwell. Além

disso, os vetores campo elétrico e deslocamento elétrico se relacionam entre si por

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} , \quad (2.8)$$

em que $\epsilon = \epsilon_0 + \delta\epsilon$ corresponde a constante dielétrica do meio, onde ϵ_0 corresponde à constante na ausência de campos externos e $\delta\epsilon$ é a flutuação. É esse termo o responsável pelo espectro de espalhamento, como ficará evidente em breve.

Aplicando-se o rotacional à equação (2.1), escrita em função do campo elétrico espalhado, obtém-se uma equação de segundo grau para o deslocamento elétrico, como mostrado a seguir:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}^S) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \nabla \times \vec{H}^S}{\partial t} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}^S}{\partial t^2} . \quad (2.9)$$

Da equação (2.8), e considerando que $\delta\epsilon \ll \epsilon_0$, segue que:

$$(\vec{D}^I + \vec{D}^S) = (\epsilon_0 + \delta\epsilon)(\vec{E}^I + \vec{E}^S) \rightarrow \vec{D}^S = \delta\epsilon \vec{E}^I + \epsilon_0 \vec{E}^S , \quad (2.10)$$

onde o termo $\epsilon_0 \vec{E}^I = \vec{D}^I$ foi substituído. Isolando \vec{E}^S e substituindo em (2.9), encontra-se a equação de onda inhomogênea para \vec{D}^S :

$$\frac{\partial^2 \vec{D}^S}{\partial x_i^2} - \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}^S}{\partial t^2} = -\nabla \times (\nabla \times \delta\epsilon \vec{E}^I) . \quad (2.11)$$

Para simplificar a equação acima, define-se um novo vetor $\vec{\Pi}$, chamado de vetor de Hertz, da seguinte forma:

$$\vec{D}^S = \nabla \times (\nabla \times \vec{\Pi}) . \quad (2.12)$$

Substituindo (2.12) em (2.11):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \nabla \times (\nabla \times \vec{\Pi}) - \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \nabla \times (\nabla \times \vec{\Pi})}{\partial t^2} &= -\nabla \times (\nabla \times \delta\epsilon \vec{E}^I) \rightarrow \\ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \vec{\Pi} - \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\Pi}}{\partial t^2} &= -\delta\epsilon \vec{E}^I . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Verifica-se, portanto, que o vetor de Hertz satisfaz a equação da onda com o termo de fonte $-\delta\epsilon \vec{E}^I$. A solução dessa equação é:

$$\vec{\Pi}(\vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \frac{\delta\epsilon(\vec{r}, t')}{|\vec{R} - \vec{r}|} \vec{E}^I(\vec{r}, t') , \quad (2.14)$$

em que t' corresponde ao tempo retardado:

$$t' = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} |\vec{R} - \vec{r}| , \quad (2.15)$$

e os vetores \vec{R} e \vec{r} definidos como na Figura 2.3 :

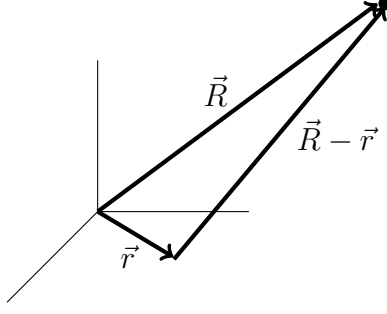


Figura 2.3: Orientação adotada aos vetores do espalhamento; o vetor \vec{R} corresponde à posição do detector, enquanto o vetor \vec{r} ao volume infinitesimal que gerou o espalhamento.

Considerando que o tempo de uma flutuação é pequeno, pode-se substituir t' por t , de forma que $\delta\epsilon(\vec{r}, t') = \delta\epsilon(\vec{r}, t)$. No entanto, essa comparação não é válida para o período do campo elétrico, que é da ordem de $10^{-15}s$.

A partir das equações (2.13) e (2.12), obtém-se a componente i do vetor \vec{D}^S :

$$D_i^S(\vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) \frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_l} \left[\frac{E_m^I(\vec{r}, t')}{|\vec{R} - \vec{r}|} \right] d^3\vec{r}. \quad (2.16)$$

Se $\vec{R} \gg \vec{r}$, isto é, o detector estiver a uma distância suficientemente grande do volume espalhador, então

$$|\vec{R} - \vec{r}| \approx R - \frac{\vec{R} \cdot \vec{r}}{R}, \quad (2.17)$$

de forma que a equação (2.16) se torna:

$$D_i^S(\vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\vec{r}, t')}{\partial t'^2} d^3\vec{r}. \quad (2.18)$$

e, portanto, o campo elétrico é:

$$E_i^S(\vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\vec{r}, t')}{\partial t'^2} d^3\vec{r}. \quad (2.19)$$

Fazendo a consideração de que o campo elétrico incidente é uma onda plana dada por

$$\vec{E}^I(\vec{r}, t) = \vec{n}^I E_0 e^{i(\vec{k}^I \cdot \vec{r} - \omega^I t)}, \quad (2.20)$$

então a equação (2.19) se torna:

$$E_i^S(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(\omega^I)^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - \omega^I t)} \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}, \quad (2.21)$$

em que $\vec{E}^I(\vec{r}, t)$ é o campo elétrico incidente no ponto dado por \vec{r} do gás no instante de tempo t , \vec{n}^I é o vetor unitário na direção do campo elétrico incidente que possui E_0 como amplitude complexa. Além disso ω^I é a frequência angular e o vetor de onda \vec{q} definido como na figura a seguir:

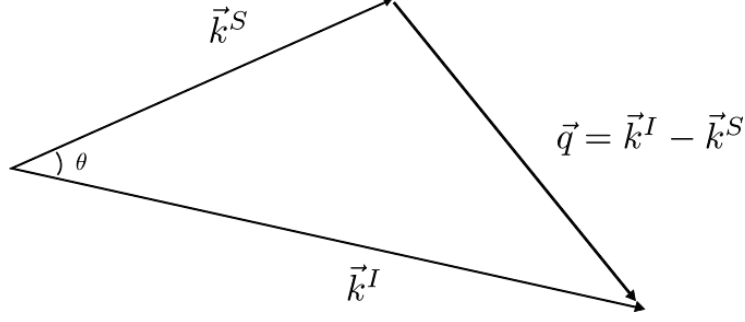


Figura 2.4: Definição do vetor \vec{q} .

Uma vez que:

$$|\vec{k}^I| = |\vec{k}^S| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.22)$$

então o módulo do vetor de onda, de acordo com a Figura 2.4, é:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2.23)$$

em que θ é o ângulo de espalhamento.

A integral presente na equação (2.21) pode ser expressa em função da transformada de Fourier da constante dielétrica, como se segue:

$$\delta\epsilon(\vec{q}, t) = \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}. \quad (2.24)$$

Utilizando essa definição, a expressão para a componente i do campo elétrico espalhado assume a seguinte forma:

$$E_i^S(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\omega_I^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - \omega^I t)} \delta\epsilon(\vec{q}, t). \quad (2.25)$$

O campo elétrico espalhado é obtido fazendo-se o produto interno entre a equação (2.25) e o versor \hat{n}_S , que é o vetor unitário na direção do campo elétrico espalhado. Esse produto resulta em:

$$E^S(\vec{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\omega_I^2}{R} (\hat{n}^I \cdot \hat{n}^S) e^{i(k^I R - \omega^I t)} \delta\epsilon(\vec{q}, t). \quad (2.26)$$

2.2 Flutuações e funções de correlação temporal

Em experimentos de espalhamento de luz, considera-se que o campo elétrico incidente seja suficientemente fraco para que o meio responda de forma linear. Assim, deseja-se desenvolver uma teoria que seja capaz de descrever a resposta do gás quando interage com este campo fraco, ou ainda, como a luz espalhada é alterada após a interação. A resposta de um sistema ao outro, gás e campo elétrico, é descrita em termos de funções de correlação das variáveis dinâmicas [1]. O objetivo é, portanto, relacionar o campo elétrico espalhado com a constante dielétrica do meio.

Para tanto, considere uma propriedade qualquer do sistema, denominada por A , que dependa da posição e velocidade das moléculas. Devido ao movimento destas, seja ele translacional ou vibracional, a posição varia no tempo e consequentemente a propriedade

em questão também. Para estudar $A(t)$, deve-se obter seu valor médio calculado em um intervalo de tempo T :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt . \quad (2.27)$$

A média é significativa quando o intervalo T é grande quando comparado com o período da flutuação. Se esta independe do instante inicial ($t_0 = 0$), diz-se que é uma média estacionária. A pressão, por exemplo, obedece essa definição; esta é o resultado de inúmeras colisões das moléculas com a parede do recipiente. No entanto, é seu valor médio que possui importância física na maioria dos experimentos.

Em dois tempos diferentes, isto é, t e $t + \tau$, a propriedade A pode ter valores diferentes. Se τ for pequeno, da mesma ordem que as flutuações, é de se esperar que $A(t) \approx A(t + \tau)$ e por isso diz-se que estão correlacionadas. No entanto, se o tempo τ for grande quando comparado com o tempo de uma flutuação, espera-se que a propriedade não seja mais igual e por isso não está correlacionada. A medida de correlação é definida como:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t + \tau) dt . \quad (2.28)$$

De forma análoga, correlacionam-se duas propriedades **A** e **B** da seguinte forma:

$$\langle A(\tau)B(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t + \tau)B(t) dt . \quad (2.29)$$

Em alguns experimentos de espalhamento, a *densidade espectral* do campo elétrico é a quantidade medida. É definida da seguinte forma, para uma propriedade **A** arbitrária:

$$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A^*(0)A(t) \rangle dt . \quad (2.30)$$

Na sessão seguinte será mostrado que a função de correlação da constante dielétrica fornece as informações necessárias para descrever o espectro de espalhamento da luz.

2.3 Fator de Estrutura Dinâmico e a Constante Dielétrica

Nos experimentos de espalhamento, mede-se a densidade espectral do campo elétrico espalhado:

$$I(\vec{q}, \omega_S, R) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle E_S^*(\vec{R}, 0)E_S(\vec{R}, t) \rangle e^{-i\omega_S t} . \quad (2.31)$$

A densidade espectral está relacionada com a constante dielétrica da seguinte forma:

$$I(\vec{q}, \omega, R) = \frac{|E_0|^2}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{\omega^I}{c} \right)^4 (\hat{n}^I \cdot \hat{n}^S)^2 \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\vec{q}, 0)\delta\epsilon(\vec{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt , \quad (2.32)$$

em que $\omega = \omega_S - \omega_I$. Define-se $S(\vec{q}, \omega)$, o *fator de estrutura dinâmico* da seguinte forma:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\vec{q}, 0)\delta\epsilon(\vec{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt . \quad (2.33)$$

A densidade espectral relaciona-se com o fator de estrutura por:

$$I(\vec{q}, \omega, R) = \frac{1}{2} \frac{|E_0|^2}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{\omega^I}{c} \right)^4 (\hat{n}^I \cdot \hat{n}^S)^2 S(\vec{q}, \omega) . \quad (2.34)$$

Considerando que a densidade espectral é uma função real e de simetria par no tempo, então:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\int_0^\infty < \delta\epsilon^*(\vec{q}, 0) \delta\epsilon(\vec{q}, t) > e^{-i\omega t} dt \right] . \quad (2.35)$$

Note que:

$$\delta\epsilon(\vec{q}, t) = \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} , \quad (2.36)$$

e

$$\delta\epsilon(\vec{q}, s = i\omega) = \int_0^\infty dt \int_V \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{(i\vec{q}\cdot\vec{r} - i\omega t)} d^3\vec{r} . \quad (2.37)$$

Utilizando as relações (2.36) e (2.37), a equação (2.35) torna-se:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} [< \delta\epsilon^*(\vec{q}, 0) \delta\epsilon(\vec{q}, s = i\omega) >] ; \quad (2.38)$$

Portanto, conhecendo-se $S(\vec{q}, \omega)$ é possível determinar a densidade espectral e o espectro de espalhamento.

Capítulo 3

O espalhamento de luz em uma mistura binária de gases

O objetivo deste capítulo é calcular o fator de estrutura dinâmico para uma mistura binária de gases monoatômicos a partir da teoria termodinâmica usual, que descreve o estado macroscópico de tal sistema como função da pressão, temperatura, concentração e velocidade.

Será utilizada a notação de Einstein para tensores, e índices entre braquetes representam a parte simétrica e sem traço de um tensor; por exemplo:

$$p_{<ij>} = \frac{1}{2} (p_{ij} + p_{ji}) - \frac{1}{3} p_{rr} \delta_{ij} . \quad (3.1)$$

3.1 Equações hidrodinâmicas

As equações macroscópicas que descrevem o comportamento dinâmico dos campos básicos de pressão, velocidade, temperatura e concentração seguem das seguintes equações de balanço [10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} = 0 , \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j + p_{ij}) = 0 , \quad (3.3)$$

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} + \rho v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} + \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = 0 ,$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon v_i + q_i) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0 , \quad (3.4)$$

$$(3.5)$$

em que ρ é a densidade de massa da mistura, p_{ij} é o tensor pressão da mistura, ε é a energia interna específica da mistura, q_i o fluxo de calor da mistura, c a concentração da mistura e J_i é o fluxo de difusão. As equações (3.2)-(3.4) expressam, respectivamente,

a conservação da massa, momento e energia da mistura. A equação (3.4) representa o balanço da concentração.

As equações acima não representam um sistema de equações para determinação dos campos básicos, pois o tensor pressão, o fluxo de difusão e o fluxo de calor não são campos fundamentais da teoria. Sendo assim, é necessário expressá-los em termos dos campos básicos através de equações constitutivas. As equações constitutivas para uma mistura binária são [10, 11]:

$$J_i = \rho D \left[\frac{\partial c}{\partial x_i} + \frac{\kappa_p}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\kappa_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right], \quad (3.6)$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + \left[\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} + \kappa_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} \right] J_i, \quad (3.7)$$

$$p_{ij} = \left(p - \zeta \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>}}, \quad (3.8)$$

em que D é o coeficiente de difusão, κ_p e κ_T são, respectivamente, os coeficientes de barodifusão e termodifusão, η e ζ são, respectivamente, as viscosidades cisalhante e volumétrica, λ a condutividade térmica e μ o potencial químico da mistura.

A substituição das equações constitutivas (3.6)-(3.8) nas equações (3.2)-(3.4) fornecem um sistema de equações diferenciais para a determinação dos seis campos básicos, que são a pressão, concentração, temperatura e velocidade da mistura. Essas equações serão utilizadas para o cálculo do fator de estrutura dinâmico.

3.2 Equações hidrodinâmicas linearizadas

Para o cálculo das funções de correlação expressas em (2.38), assume-se que as variáveis termodinâmicas sejam escritas da seguinte forma:

$$p = p_0 + \bar{p}, \quad c = c_0 + \bar{c}, \quad T = T_0 + \bar{T}, \quad v_i = \bar{v}_i, \quad (3.9)$$

onde os termos \bar{p} , \bar{c} , \bar{T} e \bar{v}_i representam perturbações em torno de um estado de equilíbrio caracterizado pelo subíndice 0. A inserção das expressões (3.9) e (3.6)-(3.8) em (3.2)-(3.4) fornece as seguintes equações linearizadas:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,c} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_p}{p_0} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i^2} = 0, \quad (3.11)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} - \zeta \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial x_r^2} - \eta \frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial x_j^2} - \frac{1}{3} \eta \frac{\partial^2 \bar{v}_j}{\partial x_i \partial x_j} = 0. \quad (3.12)$$

Fazendo-se a seguinte substituição:

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,c} \frac{\partial p}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial t} \right],$$

e considerando-se as condições de integrabilidade da seguinte equação de Gibbs:

$$Tds = d\varepsilon^2 - \frac{p}{\rho_0^2} d\rho - \mu dc \quad , \quad (3.13)$$

a equação dinâmica para a temperatura da mistura é dada por:

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} - T_0 \beta_T \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} - \rho_0 \kappa_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i^2} = 0 \quad , \quad (3.14)$$

sendo

$$c_p = T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,c} \quad \text{e} \quad \beta_T = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,c} \quad , \quad (3.15)$$

a capacidade térmica a pressão constante e o coeficiente de expansão térmica, respectivamente, e s a entropia.

De acordo com a literatura [6], o cálculo do fator de estrutura dinâmico se torna mais simples quando se considera variáveis termodinâmicas que são estatisticamente independentes, ou seja, a probabilidade de uma flutuação acontecer não depende de outra. Mostrar-se-á na próxima seção que as variáveis p e T não o são, o que requer a introdução de uma nova variável ϕ , chamada de temperatura reduzida, para descrever o sistema.

3.3 Flutuações das variáveis termodinâmicas

Para verificar se as probabilidades das flutuações acontecerem são independentes ou não, deve-se, inicialmente, derivar uma lei de distribuição de probabilidade para as flutuações termodinâmicas. Considera-se, para isso, que a entropia específica da mistura é função da energia interna ε , da concentração c de um constituinte e do volume específico $v = 1/\rho$.

Seja Δs a variação da entropia do sistema composto em relação ao valor de equilíbrio s_0 . Assim, [12]:

$$\Delta s = s - s_0 = k \ln \Omega - k \ln \Omega_0 \quad , \quad (3.16)$$

em que Ω corresponde ao número de microestados distintos do sistema, e k é a constante de Boltzmann. A probabilidade de que uma flutuação ocorra, é, portanto:

$$\Omega \propto \exp \left(\frac{\Delta s}{k} \right) \quad . \quad (3.17)$$

Para pequenas flutuações, a entropia específica s da mistura pode ser expandida em série de Taylor em torno de seu valor de equilíbrio s_0 . Dessa forma:

$$\Delta s = \delta s + \frac{1}{2} \delta^2 s + \dots \quad . \quad (3.18)$$

No equilíbrio, a entropia específica s tende a um máximo, e por isso, $\delta s = 0$. Assim,

$$\Delta s = \frac{1}{2} \delta^2 s \quad . \quad (3.19)$$

Como $s = s(\varepsilon, c, v)$, pode-se escrever

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right)_{v,c} \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{\varepsilon,c} \delta v + \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right)_{\varepsilon,v} \delta c \quad , \quad (3.20)$$

e, portanto,

$$\begin{aligned}\delta^2 s &= \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} \right) \delta^2 \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) \delta^2 v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c^2} \right) \delta^2 c + \\ &2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial v} \right) \delta \varepsilon \delta v + 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c} \right) \delta \varepsilon \delta c + 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial c} \right) \delta v \delta c .\end{aligned}\quad (3.21)$$

As derivadas da entropia podem ser calculadas a partir da equação de Gibbs:

$$T ds = d\varepsilon + p dv - \mu dc , \quad (3.22)$$

em que $\mu = \mu_1 - \mu_2$ corresponde ao potencial químico da mistura. Sendo a entropia específica função da energia interna, volume específico e concentração, conclui-se, após expandir a derivada total de (3.22), que:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right)_{v,c} = \frac{1}{T} ; \quad (3.23)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{\varepsilon,c} = \frac{p}{T} ; \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial c} \right)_{\varepsilon,v} = -\frac{\mu}{T} . \quad (3.25)$$

Pode-se, ainda, realizar uma nova derivação nas equações acima:

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} \right) \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c \partial v} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c} \right) \delta c ; \quad (3.26)$$

$$\delta \left(\frac{p}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c \partial v} \right) \delta c + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \rho \partial c} \right) \delta c ; \quad (3.27)$$

$$\delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) = \delta \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right) = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial c} \right) \delta \varepsilon + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial c} \right) \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial c^2} \right) \delta c . \quad (3.28)$$

Portanto, escreve-se a equação (3.21) da seguinte forma:

$$\delta^2 s = \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta \varepsilon + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta v + \delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \delta c . \quad (3.29)$$

Sejam a energia interna ε , o volume v , o potencial químico μ e a entropia s funções da concentração, pressão e temperatura. Dessa forma, obtém-se, da equação (3.29):

$$\begin{aligned}\delta^2 s &= -\frac{1}{T_0^2} \delta T \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T,c} \delta p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p,c} \delta T \right] + \\ &\left[\frac{1}{T_0} \delta p - \frac{p_0}{T_0^2} \delta T \right] \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,c} \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,c} \delta T \right] + \\ &\frac{\mu}{T_0^2} \delta c \delta T - \frac{1}{T_0} \delta c \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,c} \delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} \delta T \right] .\end{aligned}\quad (3.30)$$

Da equação de Gibbs e considerando-se suas condições de integrabilidade, conclui-se que:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial c}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,c} ; \quad (3.31)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{p,T} = \mu - T_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} - p_0 \left(\frac{\partial v}{\partial c}\right)_{p,T} ; \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{T,c} = -p_0 \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,c} - T_0 \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,c} . \quad (3.33)$$

Usando-se as definições de c_p e β_T , a equação (3.30) é, portanto, escrita como:

$$\delta^2 s = \frac{2}{T_0} v \beta_T \delta T \delta p - \frac{c_p}{T_0^2} (\delta T)^2 - \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,c} (\delta p)^2 - \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} (\delta c)^2 . \quad (3.34)$$

Devido ao termo $\delta T \delta p$, diz-se que a pressão e temperatura não são estatisticamente independentes; a probabilidade de ocorrer uma perturbação na temperatura é inseparável da perturbação na pressão. Para separar essa probabilidade, faz-se a seguinte substituição de variáveis:

$$\delta \phi = \delta T - \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \delta p . \quad (3.35)$$

Em termos dessa nova variável ϕ , que é a temperatura reduzida, escreve-se a nova variação da entropia específica como:

$$\Delta s = -\frac{1}{2 T_0} \left[\frac{c_p}{T} (\delta \phi)^2 + \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{s,c} (\delta p)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} (\delta c)^2 \right] . \quad (3.36)$$

Utiliza-se, portanto, o conjunto ϕ , c , p e v como variáveis. A lei de probabilidade das perturbações da mistura é obtida fazendo-se $S = s \rho_0 V$ e substituindo a equação (3.36) em (3.17). A função de distribuição da probabilidade, normalizada, é dada por:

$$\Omega = \left(\frac{|E_{ik}|}{(2\pi)^3} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} a_i E_{ik} a_k \right) , \quad (3.37)$$

em que $|E_{ik}|$ é o determinante da matriz \mathbf{E} definida como:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \frac{V \rho_0 c_p}{k T_0^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{V}{\rho_0 k T_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{c,T} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{V \rho_0}{k T_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

enquanto que a matriz a é expressa por:

$$a = \begin{pmatrix} \delta \phi \\ \delta p \\ \delta c \end{pmatrix} .$$

Com essa expressão, o valor médio de duas grandezas é calculado da seguinte forma:

$$\overline{a_i a_k} = \left(\frac{|E_{ik}|}{(2\pi)^3} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} a_i a_k \exp \left(-\frac{1}{2} a_i E_{ik} a_k \right) da_1 \dots da_n . \quad (3.39)$$

A expressão (3.39) será utilizada no cálculo das funções de correlação:

$$\lim_{q \rightarrow 0} < \delta a_i(\vec{q}, 0) \delta a_k(\vec{q}, 0) > = V^2 \overline{\delta a_i \delta a_k} . \quad (3.40)$$

3.4 Fator de estrutura dinâmico

Em termos das variáveis p , ϕ , c e $\psi = \partial \bar{v}_i / \partial x_i$, as equações de campo linearizadas podem ser escritas como:

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} - \rho_0 c_s^2 \beta_T \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} - \frac{\kappa_p}{p_0} \rho_0^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \rho_0 \bar{\psi} = 0, \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i^2} - D \left[\frac{\kappa_p}{p_0} + \frac{\kappa_T \beta_T}{\rho_0 c_p} \right] \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_i^2} = 0, \quad (3.42)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right) \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x_i^2} = 0, \quad (3.43)$$

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} - \rho_0 \kappa_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \lambda \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_i^2} = 0, \quad (3.44)$$

em que c_s é a velocidade adiabática do som.

Nota-se, a partir da equação (2.38), que o fator de estrutura dinâmico é calculado resolvendo-se a função de correlação no espaço de Fourier-Laplace. Sendo assim, resolver-se-á o sistema de equações acima no espaço recíproco. Para realizar essas transformações, deve-se observar as seguintes propriedades: a transformada de Fourier é definida como

$$F(\vec{q}, t) = \mathcal{F}\{f(\vec{r}, t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{r}, t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}, \quad (3.45)$$

e, portanto, ao atuar sobre uma derivada espacial de segunda ordem, contribui com:

$$\mathcal{F}\left\{ \frac{\partial^2 f(\vec{r}, t)}{\partial x_i^2} \right\} = -q^2 F(\vec{q}, t). \quad (3.46)$$

Seja $F(s)$ a transformada de Laplace de uma função $f(t)$:

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt. \quad (3.47)$$

Com esta definição, a derivada temporal de uma variável é representada no espaço de Laplace como:

$$\mathcal{L}\left\{ \frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\} = s F(\vec{r}, s) - f(\vec{r}, 0). \quad (3.48)$$

Pode-se, portanto, dispor as equações já transformadas da seguinte forma:

$$[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})] \bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \bar{\Psi}(\vec{q}, 0), \quad (3.49)$$

sendo:

$$\bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \begin{pmatrix} \bar{\phi}(\vec{q}, s) \\ \bar{c}(\vec{q}, s) \\ \bar{p}(\vec{q}, s) \\ \bar{\psi}(\vec{q}, s) \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

e

$$\mathbf{M}(q) = \begin{bmatrix} q^2 \left(D \frac{k_T^2}{T_0 c_p} \varphi + D_T \right) & q^2 D \frac{k_T}{c_p} \varphi & q^2 \left(D \frac{k_T}{c_p} \varphi \mathcal{P} + D_T \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \right) & 0 \\ q^2 D \frac{k_T}{T_0} & q^2 D & q^2 D \mathcal{P} & 0 \\ q^2 c_s^2 \left(\frac{\rho_0^2 k_T D \mathcal{P} \varphi}{T_0} + D_T \rho_0 \beta_T \right) & q^2 c_s^2 D \rho_0^2 \varphi \mathcal{P} & q^2 \left(c_s^2 D \rho_0^2 \varphi \mathcal{P}^2 + D_T (\gamma - 1) \right) & c_s^2 \rho_0 \\ 0 & 0 & -\frac{q^2}{\rho_0} & q^2 D_V \end{bmatrix}, \quad (3.51)$$

em que as seguintes substituições foram realizadas:

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho_0 c_p}, \quad (3.52)$$

$$D_V = \frac{1}{\rho_0} \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right), \quad (3.53)$$

$$\varphi = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T}, \quad (3.54)$$

$$\mathcal{P} = \left[\frac{k_p}{p_0} + \frac{k_T \beta_T}{\rho_0 c_p} \right]. \quad (3.55)$$

A matriz \mathbf{I} corresponde à matriz identidade.

Sendo a constante dielétrica função da pressão, concentração e temperatura da mistura, a flutuação desta pode ser escrita como:

$$\delta \epsilon(\vec{q}, s) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{T,c} \delta p(\vec{q}, s) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \delta \phi(\vec{q}, s) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c(\vec{q}, s), \quad (3.56)$$

de forma que a função de correlação da constante dielétrica se estende da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle \delta \epsilon(\vec{q}, s) \delta \epsilon^*(\vec{q}, 0) \rangle &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 \langle \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c}^2 \langle \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) \rangle + \\ &\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi}^2 \langle \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \langle \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) \rangle + \\ &\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \langle \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \langle \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) \rangle + \\ &\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c,\phi} \langle \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \langle \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) \rangle + \\ &\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \langle \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) \rangle. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Até o momento utilizou-se equações hidrodinâmicas para descrever as variáveis macroscópicas. No entanto, as flutuações que ocorrem na mistura gasosa são microscópicas; para realizar o cálculo das funções de correlação é necessário considerar a hipótese de regressão de Onsager. Esta hipótese afirma que flutuações espontâneas tendem ao equilíbrio

seguindo as mesmas equações de relaxação que regem a dinâmica das variáveis macroscópicas [1, 13, 14]. Assim, o valor médio das flutuações microscópicas pode ser considerada como deflexão macroscópica do equilíbrio. A hipótese de regressão de Onsager permite escrever as funções de correlação da seguinte forma:

$$< \delta \Psi_\alpha(\vec{q}, s) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) > = [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{\alpha\beta}^{-1} < \delta \Psi_\gamma(\vec{q}, 0) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) > . \quad (3.58)$$

De acordo com o que foi mostrado na seção anterior, as variáveis \bar{p} , $\bar{\phi}$ e \bar{c} são estatisticamente independentes entre si. Uma vez que as probabilidades destas flutuação são separáveis, as funções de correlação de termos cruzados são nulos, ou seja:

$$< \delta \phi(\vec{q}, 0) \delta p^*(\vec{q}, 0) > = < \delta \phi(\vec{q}, 0) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = < \delta p(\vec{q}, 0) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = 0 . \quad (3.59)$$

Dessa forma, as únicas funções de correlação não-nulas são:

$$< \delta \phi(\vec{q}, 0) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{k T_0^2}{\rho_0 c_p} , \quad (3.60)$$

$$< \delta c(\vec{q}, 0) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{k T_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^{-1} , \quad (3.61)$$

$$< \delta p(\vec{q}, 0) \delta p^*(\vec{q}, 0) > = V \rho_0 k T_0 c_s^2 , \quad (3.62)$$

calculadas utilizando as definições (3.39) e (3.40).

As derivadas da constante dielétrica são facilmente calculadas a partir da equação de Clausius-Mossoti [15]:

$$\epsilon - \epsilon_0 = \rho_0 \left[\left(\frac{\alpha_1}{m_1} \right) c + \left(\frac{\alpha_2}{m_2} \right) (1 - c) \right] , \quad (3.63)$$

em que α_1 e α_2 são as polarizabilidades atômicas dos respectivos constituintes gasosos.

Finalmente, o fator de estrutura dinâmico é determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} S(q, s) = & \frac{V}{\pi} Re \left\{ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c}^2 \frac{k T_0^2}{\rho_0 c_p} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{11}^{-1} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi}^2 \frac{k T_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^{-1} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{22}^{-1} + \right. \\ & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 \rho_0 k T_0 c_s^2 [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{33}^{-1} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \frac{k T_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^{-1} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{12}^{-1} + \\ & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \rho_0 k T_0 c_s^2 [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{13}^{-1} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c,\phi} \frac{k T_0^2}{\rho_0 c_p} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{21}^{-1} + \\ & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \rho_0 k T_0 c_s^2 [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{23}^{-1} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \frac{k T_0^2}{\rho_0 c_p} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{31}^{-1} + \\ & \left. \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \frac{k T_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^{-1} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{32}^{-1} \right\} . \quad (3.64) \end{aligned}$$

A matriz de coeficientes $\mathbf{M}(q)$ e a expressão para o fator de estrutura dinâmico aplicam-se tanto para mistura binárias de gases monoatômicos quanto poliatômicos; a diferença está nos coeficientes de transporte destas misturas, que podem ser derivados a partir da

teoria cinética dos gases, ou encontrados na literatura [16]. Como exemplo, o fator de estrutura dinâmico foi determinado para uma mistura de He-Xe, sendo a concentração do primeiro igual a 0.25. A pressão utilizada foi de 4 bar , enquanto que a temperatura de $T = 293\text{ K}$; já o vetor de onda tem módulo $q = 0.6316 \times 10^7\text{ m}^{-1}$. Os valores para os coeficientes de transporte encontram-se no apêndice A. A figura a seguir apresenta o espectro de espalhamento associado à essa mistura.

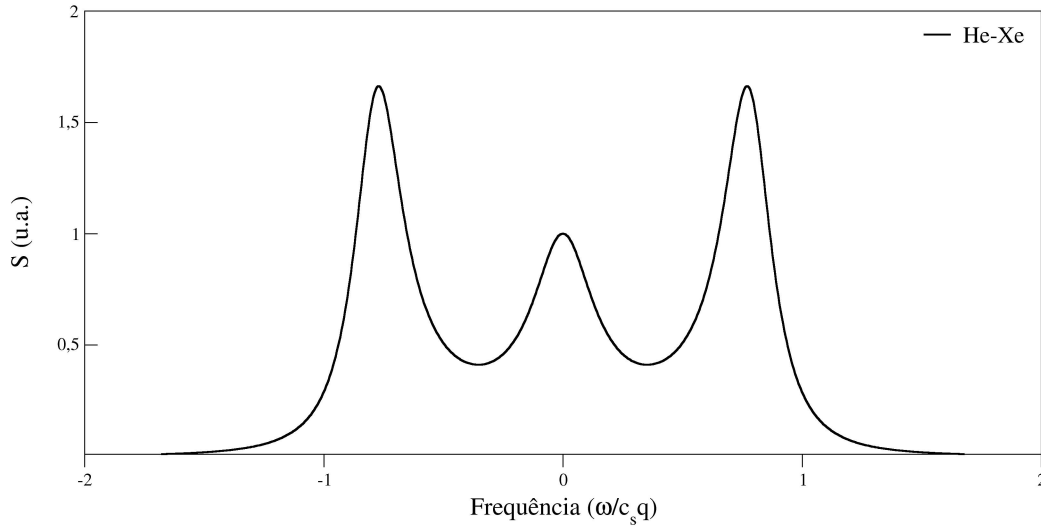


Figura 3.1: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de He-Xe.

No eixo das ordenadas está representado o fator de estrutura dinâmico normalizado, isto é, $S(q, \omega)/S(q, 0)$. No eixo das abscissas é apresentada a frequência reduzida, isto é, a frequência ω normalizada por $c_s q$.

Observe que a frequência ω corresponde à diferença da frequência incidente e espalhada. Portanto, este espectro de espalhamento constituído por três picos compreende todas as formas de interação da luz com o fluido; para aquelas moléculas que irradiarão luz na mesma frequência que a da incidente (ou seja, $\omega = 0$), não há troca de energia na interação, e por isso trata-se de uma colisão elástica. Este espalhamento elástico é descrito pelo pico central, chamado de espalhamento de Rayleigh, e sua origem está relacionada com as flutuações da concentração e temperatura.

Os outros dois picos simétricos têm origem nas flutuações da pressão, e sua largura, bem como sua posição, está relacionada com os coeficientes de transporte e velocidade do som; estes picos levam o nome de Brillouin. Eles exprimem o comportamento inelástico das interações, ou seja, a luz espalhada possui frequências diferentes da incidente.

Uma explicação analítica para a origem dos picos, além das informações que podem ser obtidas dos espectro, será apresentada no capítulo cinco.

Apesar da matriz dos coeficientes e a equação do fator de estrutura dinâmico serem aplicáveis também para misturas binárias de gases poliatômicos, que é o objetivo deste trabalho, obter os valores para os coeficientes de transporte na literatura pode ser de grande insucesso. São poucas as misturas gasosas que possuem suas propriedades físico-químicas tabeladas. Por isso, no próximo capítulo, expressões analíticas para os coeficientes de transporte e as equações hidrodinâmicas, bem como todas as equações constitutivas uti-

lizadas, serão deduzidas para misturas de gases poliatômicos a partir da teoria cinética dos gases.

Capítulo 4

Espalhamento de luz em uma mistura binária poliatômica

No capítulo anterior, o espectro de espalhamento da luz foi determinado para uma mistura de gases monoatômicos. A teoria desenvolvida baseou-se nas equações usuais da termodinâmica, e os coeficientes de transporte retirados da literatura para a mistura estudada.

Nesta seção, trabalhar-se-á com misturas poliatômicas; para tanto, deseja-se obter as equações hidrodinâmicas a partir da teoria cinética dos gases. Ao invés de utilizar dados já existentes para os coeficientes de transporte, expressões para estes serão deduzidos a partir da teoria cinética.

As moléculas de gases poliatômicos possuem energia interna relacionada com os graus de liberdade rotacional e vibracional. Neste trabalho, será considerada a teoria cinética dos gases para uma mistura de gases rarefeitos, cujas moléculas possuem somente energia rotacional.

Utiliza-se, novamente, a notação de Einstein para tensores. Índices entre braquetes correspondem à parte simétrica e sem traço do tensor.

4.1 Teoria cinética e as equações de campo

Em uma mistura de ν constituinte poliatômicos, cada constituinte esfericamente simétrico α é composto por uma massa m_α , momento de inércia I_α e diâmetro a_α . Nessa mistura, o potencial que descreve a interação das partículas é o de *esfera rugosa*. Assim, a equação de Boltzmann que descreve este sistema é [11]:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^2 J(f_\alpha, f_\beta) , \quad (4.1)$$

em que $f_\alpha = f_\alpha(\vec{r}, \vec{c}_\alpha, \vec{w}_\alpha, t)$ corresponde à função de distribuição do constituinte α e $J(f_\alpha, f_\beta)$ é o operador de colisão, \vec{r} é o vetor posição e \vec{c}_α e \vec{w}_α a velocidade linear e angular da partícula, respectivamente. O estado de uma mistura de ν constituintes poliatômicos é caracterizado por f_1, f_2, \dots, f_ν , funções de distribuição.

Este trabalho se embasa na teoria cinética apresentada por M. G. Rodbard e G. M. Kremer [7]. Nesta teoria, o estado macroscópico é caracterizado pela densidade de massa parcial, velocidade parcial, tensor pressão parcial, fluxo de calor translacional e rotacional parciais e pela temperatura da mistura. As equações de balanço por eles obtidas para

uma mistura de ν constituintes poliatômicos são:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0 , \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha) = P_i^\alpha , \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(q_i + \rho \varepsilon v_i \right) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0 , \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(p_{ijk}^\alpha + p_{ij}^\alpha v_k^\alpha \right) + p_{ki}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + p_{kj}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_k} = P_{ij}^\alpha , \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(q_{ij}^\alpha + q_i^\alpha v_j^\alpha \right) + p_{ijk}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + q_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} - \frac{p_{ki}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{kj}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} = \\ Q_i^\alpha - \frac{p_{ij}^\alpha}{\rho_\alpha} P_j^\alpha - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} P_i^\alpha , \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(h_{ij}^\alpha + h_i^\alpha v_j^\alpha \right) + h_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} - 3 \left(\frac{k}{m_\alpha} T - \frac{p_{rr}^\alpha}{6\rho_\alpha} \right) \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} = \\ H_i^\alpha - 3 \left(\frac{k}{m_\alpha} T - \frac{p_{rr}^\alpha}{6\rho_\alpha} \right) P_i^\alpha , \end{aligned} \quad (4.7)$$

em que ρ_α é a densidade do constituinte α , v_i^α é a velocidade relativa do constituinte α , u_i^α é a sua velocidade de difusão, p_{ij}^α é o tensor pressão do constituinte, q_i^α o fluxo de calor translacional e h_i^α o fluxo de calor rotacional do constituinte α . As equações (4.2)-(4.4) expressam as equações de balanço da massa parcial, do momento parcial e da energia interna da mistura, enquanto que (4.5)-(4.7) são as equações de balanço para o tensor pressão parcial, fluxo de calor translacional e fluxo de calor rotacional parciais, respectivamente. Para a função de distribuição f_α utilizada por Rodbard e Kremer [7], os *momentos da função de distribuição* possuem as seguintes expressões:

$$p_{ijk}^\alpha = \frac{2}{5} \left(q_i^\alpha \delta_{jk} + q_j^\alpha \delta_{ik} + q_k^\alpha \delta_{ij} \right) , \quad (4.8)$$

$$q_{ij}^\alpha = \left[\frac{5}{2} \rho_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right)^2 + 5\Pi_\alpha \right] \delta_{ij} + \frac{7}{2} \left(\frac{kT}{m_\alpha} \right) p_{<ij>}^\alpha , \quad (4.9)$$

$$h_{ij}^\alpha = \frac{3}{2} \rho_\alpha \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 T^2 \delta_{ij} + \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T p_{<ij>}^\alpha , \quad (4.10)$$

enquanto que os *termos de produção* são escritos como:

$$P_i^\alpha = T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta} u_i^\beta + T^{-1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta} q_i^\beta , \quad (4.11)$$

$$P_{ij}^\alpha = T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} E_{\alpha\beta} \Pi_\beta \delta_{ij} + T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} F_{\alpha\beta} p_{<ij>}^\beta , \quad (4.12)$$

$$Q_i^\alpha = T^{3/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} R_{\alpha\beta} u_i^\beta + T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} S_{\alpha\beta} q_i^\beta + T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} U_{\alpha\beta} h_i^\beta , \quad (4.13)$$

$$H_i^\alpha = T^{3/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} X_{\alpha\beta} u_i^\beta + T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} Y_{\alpha\beta} q_i^\beta + T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} Z_{\alpha\beta} h_i^\beta . \quad (4.14)$$

sendo

$$\rho\varepsilon = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(3\rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T + \frac{1}{2} \rho_\alpha u_\alpha^2 \right) ;$$

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[q_i^\alpha + h_i^\alpha + \left(3\frac{k}{m_\alpha} T + \frac{1}{2} u_\alpha^2 \right) \rho_\alpha u_i^\alpha + p_{ij}^\alpha u_j^\alpha \right] ; \quad (4.15)$$

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha) ,$$

respectivamente, a energia interna específica da mistura, o fluxo de calor total e o tensor pressão total. O termo Π_α é a pressão dinâmica, e corresponde ao elementos da diagonal principal do tensor pressão. As expressões para os coeficientes $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$, $E_{\alpha\beta}$, $F_{\alpha\beta}$, $R_{\alpha\beta}$, $S_{\alpha\beta}$, $U_{\alpha\beta}$, $X_{\alpha\beta}$, $Y_{\alpha\beta}$ e $Z_{\alpha\beta}$ encontram-se no apêndice B, ao final deste trabalho. Todos estes coeficientes são funções somente da constante de Boltzmann, da massa, diâmetro e momento de inércia adimensional de cada constituinte gasoso.

4.2 Equações constitutivas e a teoria de 6 campos

O objetivo desta seção é fornecer um conjunto de equações hidrodinâmicas para determinar o espectro de espalhamento da luz de uma mistura com $\nu = 2$ constituintes. Para tanto, serão considerados os **seis** campos básicos da termodinâmica usual de misturas: a *densidade da mistura* ρ , a *concentração da mistura* c , a *velocidade da mistura* v_i e a *temperatura da mistura* T . As equações para tais variáveis termodinâmicas já foram obtidas na seção anterior.

A substituição das seguintes definições para a concentração da mistura, velocidade e fluxo de difusão do constituinte α , respectivamente,

$$c = \frac{\rho_\alpha}{\rho}, \quad v_i^\alpha = u_i^\alpha + v_i, \quad J_i = \rho_\alpha u_i^\alpha , \quad (4.16)$$

nas equações de balanço (4.2)-(4.4), gera o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} = 0 , \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_i v_j + p_{ij}) = 0 , \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon v_i + q_i) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0 , \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = 0, \quad (4.20)$$

sendo ρ a densidade da mistura, c a concentração da mistura, v_i a velocidade da mistura, J_i o fluxo de difusão da mistura, p_{ij} o tensor pressão total, ε a energia interna específica da mistura e q_i o fluxo de calor total. As equações (4.17)-(4.19) manifestam, respectivamente, a conservação da massa, momento e energia da mistura, enquanto que a equação (4.20) é a equação de balanço para a concentração.

Uma vez que as variáveis q_i , h_i e p_{ij} não são campos fundamentais da teoria, o sistema de equações acima ainda não é válido para se determinar os campos básicos do sistema. Para solucionar este problema, os fluxos de calor e o tensor pressão precisam ser escritos em termos dos campos básicos através de suas respectivas equações constitutivas. Para tanto, faz-se a substituição direta dos momentos da função de distribuição nas equações (4.5), (4.6) e (4.7) e lineariza-se, isto é, despreza-se termos de segunda ordem nas variáveis fundamentais (densidade, velocidade e temperatura).

Visto que o tensor pressão é $p_{ij}^\alpha = (p_\alpha + \Pi_\alpha) \delta_{ij} + p_{<ij>}^\alpha$, isto é, é composto pela pressão dinâmica (corresponde ao traço do tensor) e pela pressão deviante (fora da diagonal principal), as equações linearizadas para as pressões e fluxos de calor são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial t} - \frac{\rho_\alpha}{3m_\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \right)^{-1} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^\gamma + h_i^\gamma) + \rho_\gamma \frac{k}{m_\gamma} T \frac{\partial v_r^\gamma}{\partial x_r} \right] \\ + \frac{2}{3} \frac{\partial q_r^\alpha}{\partial x_r} + \frac{2}{3} \rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial v_r^\alpha}{\partial x_r} = \sum_{\beta=1}^{\nu} E_{\alpha\beta} T^{1/2} \Pi_\beta , \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} + 2\rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} = \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} F_{\alpha\beta} p_{<ij>}^\beta , \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{5}{2} \rho_\alpha \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial x_j} = \\ \sum_{\beta=1}^{\nu-1} T^{3/2} R_{\alpha\beta}^* u_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} S_{\alpha\beta}^* q_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} U_{\alpha\beta} h_i^\beta , \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial t} + \frac{3}{2} \rho_\alpha \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right) T \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial x_i} = \\ \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} Y_{\alpha\beta}^* q_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} Z_{\alpha\beta} h_i^\beta , \end{aligned} \quad (4.24)$$

sendo

$$R_{\alpha\beta}^* = R_{\alpha\beta} - \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} A_{\alpha\beta} , \quad (4.25)$$

$$S_{\alpha\beta}^* = S_{\alpha\beta} - \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} B_{\alpha\beta} , \quad (4.26)$$

$$Y_{\alpha\beta}^* = Y_{\alpha\beta} - \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} B_{\alpha\beta} . \quad (4.27)$$

4.2.1 Equação constitutiva para a pressão dinâmica

Considere inicialmente a equação (4.21):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial t} - \frac{\rho_\alpha}{3m_\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \right)^{-1} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^\gamma + h_i^\gamma) + \rho_\gamma \frac{k}{m_\gamma} T \frac{\partial v_r^\gamma}{\partial x_r} \right] \\ + \frac{2}{3} \frac{\partial q_r^\alpha}{\partial x_r} + \frac{2}{3} \rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial v_r^\alpha}{\partial x_r} = \sum_{\beta=1}^{\nu} E_{\alpha\beta} T^{1/2} \Pi_\beta . \end{aligned}$$

Utilizar-se-á um método similar ao procedimento iterativo de Maxwell: considera-se a situação de equilíbrio, em que $\Pi_\alpha = 0$, $p_{<ij>}^\alpha = 0$, $q_i^\alpha = 0$ e $h_i^\alpha = 0$ no lado esquerdo das equações. Portanto, obtém-se para $\Pi_\beta^{(1)}$:

$$- \frac{\rho_\alpha}{3m_\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{\rho_\beta}{m_\beta} \right)^{-1} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \left[\rho_\gamma \frac{k}{m_\gamma} T \frac{\partial v_r^\gamma}{\partial x_r} \right] + \frac{2}{3} \rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial v_r^\alpha}{\partial x_r} = \sum_{\beta=1}^{\nu} E_{\alpha\beta} T^{1/2} \Pi_\beta^{(1)} . \quad (4.28)$$

Fazendo-se as seguintes substituições:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} &= n x_\alpha , \\ \rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T &= p_\alpha , \\ n &= \frac{p}{kT} , \end{aligned} \quad (4.29)$$

então a equação (4.28) se torna:

$$\frac{2}{3} \frac{p_\alpha}{T^{1/2}} \frac{\partial v_r^\alpha}{\partial x_r} - \frac{1}{3} \frac{x_\alpha}{T^{1/2}} \sum_{\gamma=1}^{\nu} p_\gamma \frac{\partial v_r^\gamma}{\partial x_r} = \sum_{\beta=1}^{\nu} E_{\alpha\beta} \Pi_\beta^{(1)} \rightarrow$$

$$\frac{2}{3} \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} \sum_{\beta=1}^{\nu} \left[\delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} x_\beta \right] \frac{\partial v_r^\beta}{\partial x_r} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} E_{\gamma\alpha} \Pi_\alpha^{(1)} . \quad (4.30)$$

Multiplicando a esquerda por $[E^{-1}]_{\alpha\gamma}$ e somando todos os valores de γ :

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} [E^{-1}]_{\alpha\gamma} \frac{2}{3} \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} \sum_{\beta=1}^{\nu} \left[\delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} x_\beta \right] \frac{\partial v_r^\beta}{\partial x_r} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} [E^{-1} E]_{\alpha\sigma} \Pi_\sigma^{(1)} \rightarrow$$

$$\Pi_\alpha^{(1)} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} [E^{-1}]_{\alpha\gamma} \frac{2}{3} \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} \sum_{\beta=1}^{\nu} \left[\delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} x_\beta \right] \frac{\partial v_r^\beta}{\partial x_r} . \quad (4.31)$$

Por conseguinte:

$$\Pi_\alpha^{(1)} = - \sum_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_r^\beta}{\partial x_r} , \quad (4.32)$$

em que

$$\zeta_{\alpha\beta} = - \sum_{\gamma=1}^{\nu} [E^{-1}]_{\alpha\gamma} \frac{2}{3} \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} \left[\delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} x_\beta \right] . \quad (4.33)$$

A equação (4.32) é a relação constitutiva para a pressão dinâmica Π_α .

4.2.2 Equação constitutiva para a pressão deviante

Para a pressão $p_{<ij>}^\alpha$, o procedimento é o mesmo. Partindo-se da equação (4.22) e considerando-se a situação de equilíbrio, obtém-se:

$$2\rho_\alpha \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} = \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} F_{\alpha\beta} p_{<ij>}^\beta . \quad (4.34)$$

Utilizando-se as definições em (4.29) e multiplicando-se a esquerda por $[F^{-1}]_{\alpha\gamma}$, obtém-se:

$$2 \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} [F^{-1}]_{\alpha\gamma} \frac{\partial v_{<i}^\gamma}{\partial x_{j>}} = p_{<ij>}^\alpha . \quad (4.35)$$

Definindo-se

$$\eta_{\alpha\gamma} = - \frac{p_\gamma}{T^{1/2}} [F^{-1}]_{\alpha\gamma} , \quad (4.36)$$

então a equação constitutiva para a pressão resulta em:

$$p_{<ij>}^\alpha = -2 \sum_{\gamma=1}^{\nu} \eta_{\alpha\gamma} \frac{\partial v_{<i}^\gamma}{\partial x_{j>}} . \quad (4.37)$$

O tensor pressão parcial pode ser, então, expresso como:

$$p_{ij}^\alpha = (p_\alpha + \Pi_\alpha) \delta_{ij} + p_{<ij>}^\alpha = \left(p_\alpha - \sum_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_r^\beta}{\partial x_r} \right) \delta_{ij} - 2 \sum_{\gamma=1}^{\nu} \eta_{\alpha\gamma} \frac{\partial v_{<i}^\gamma}{\partial x_{j>}} , \quad (4.38)$$

enquanto que o tensor total é:

$$p_{ij} = (p - \zeta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}) \delta_{ij} - 2\eta \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} , \quad (4.39)$$

nos quais

$$\zeta = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\alpha\beta} \quad \text{e} \quad \eta = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \eta_{\alpha\beta} , \quad (4.40)$$

são, respectivamente, a viscosidade volumétrica e cisalhante.

4.2.3 Equação constitutiva para o fluxo de calor translacional

Após a consideração de equilíbrio, a equação (4.23) torna-se:

$$\frac{5}{2} \rho_{\alpha} \left(\frac{k}{m_{\alpha}} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^{\nu-1} T^{3/2} R_{\alpha\beta}^* u_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} S_{\alpha\beta}^* q_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} U_{\alpha\beta} h_i^{\beta} \rightarrow \quad (4.41)$$

$$\frac{5}{2} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha} T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} = T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} R_{\alpha\beta}^* u_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} S_{\alpha\beta}^* q_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} U_{\alpha\beta} h_i^{\beta} .$$

Para encontrar uma relação constitutiva para q_i^{α} , deve-se levar em consideração a equação (4.24) para retirar a dependência do fluxo de calor rotacional da equação (4.41). Portanto, na situação de equilíbrio, a equação para h_i^{α} é:

$$\frac{3}{2} \rho_{\alpha} \left(\frac{k}{m_{\alpha}} \right)^2 T \frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} Y_{\alpha\beta}^* q_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} T^{1/2} Z_{\alpha\beta} h_i^{\beta} \rightarrow \quad (4.42)$$

$$\frac{3}{2} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha} T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^{\nu} Y_{\alpha\beta}^* q_i^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\nu} Z_{\alpha\beta} h_i^{\beta} .$$

Multiplica-se à esquerda da equação (4.41) o elemento de matriz $[U^{-1}]_{\gamma\alpha}$ e faz-se a soma sob todos os valores de α , isto é:

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha} T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - T \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} R_{\alpha\beta}^* u_i^{\beta} &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} S_{\alpha\beta}^* q_i^{\beta} + h_i^{\gamma} \rightarrow \\ \frac{5}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha} T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1} R^*]_{\gamma\beta} u_i^{\beta} &= \sum_{\beta=1}^{\nu} [U^{-1} S^*]_{\gamma\beta} q_i^{\beta} + h_i^{\gamma} , \end{aligned} \quad (4.43)$$

nas quais as seguintes propriedades foram utilizadas:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} [R^*]_{\alpha\beta} = \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1} R^*]_{\gamma\beta} , \quad (4.44)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} [U^{-1}]_{\gamma\alpha} U_{\alpha\beta} h_i^{\beta} = \sum_{\beta=1}^{\nu} [U^{-1} U]_{\gamma\beta} h_i^{\beta} = h_i^{\gamma} .$$

Repetindo-se o procedimento; multiplicando-se a equação (4.42) por $[Z^{-1}]_{\gamma\alpha}$ e somando-se sob todos os valores de α , tem-se:

$$h_i^\gamma = \frac{3}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [Z^{-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu} [Z^{-1} Y^*]_{\gamma\beta} q_i^\beta, \quad (4.45)$$

em que foram utilizadas as mesmas propriedades (4.44). Substituindo-se (4.45) em (4.43), obtém-se:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [5U^{-1} - 3Z^{-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1} R^*]_{\gamma\beta} u_i^\beta = \sum_{\beta=1}^{\nu} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\gamma\beta} q_i^\beta.$$

Multiplicando-se por $\sum_{\gamma=1}^{\nu} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\sigma\gamma}^{-1}$ e utilizando-se as propriedades anteriores, a expressão torna-se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\sigma\gamma}^{-1} [5U^{-1} - 3Z^{-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \\ & T \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\sigma\gamma}^{-1} [U^{-1} R^*]_{\gamma\beta} u_i^\beta = \\ & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\sigma\gamma}^{-1} [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]_{\gamma\beta} q_i^\beta \rightarrow \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \{ [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]^{-1} [5U^{-1} - 3Z^{-1}] \}_{\sigma\alpha} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \\ & T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \{ [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]^{-1} [U^{-1} R^*] \}_{\sigma\beta} u_i^\beta = q_i^\sigma. \end{aligned}$$

Desta forma, trocando-se os índices:

$$q_i^\alpha = -\lambda_\alpha^T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta}^T J_i^\beta, \quad (4.47)$$

sendo

$$\lambda_\alpha^T = -\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} \{ [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]^{-1} [5U^{-1} - 3Z^{-1}] \}_{\alpha\beta} \frac{p_\beta^2}{\rho_\beta T^{3/2}}, \quad (4.48)$$

$$M_{\alpha\beta}^T = \frac{T}{\rho_\beta} \{ [U^{-1} S^* - Z^{-1} Y^*]^{-1} [U^{-1} R^*] \}_{\alpha\beta}.$$

4.2.4 Equação constitutiva para o fluxo de calor rotacional

Multiplicando-se a equação (4.41) por $\sum_{\alpha=1}^{\nu} [S^{*-1}]_{\gamma\alpha}$:

$$q_i^\gamma = \frac{5}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [S^{*-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha T^{3/2}} \frac{\partial T}{\partial x_i} - T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} [S^{*-1} R^*]_{\gamma\beta} u_i^\beta - \sum_{\beta=1}^{\nu} [S^{*-1} U]_{\gamma\beta} h_i^\beta = q_i^\gamma, \quad (4.49)$$

e multiplicando-se $\sum_{\alpha=1}^{\nu} [Y^{*-1}]_{\gamma\alpha}$ na equação (4.42), obtém-se:

$$\frac{3}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} [Y^{*-1}]_{\gamma\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial T}{T^{3/2} \partial x_i} = q_i^{\gamma} + \sum_{\beta=1}^{\nu} [Y^{*-1}]_{\gamma\beta} h_i^{\beta} . \quad (4.50)$$

A substituição da equação (4.49) em (4.50), com a utilização das mesmas propriedades expressas anteriormente, resulta na seguinte equação constitutiva para h_i^{α}

$$h_i^{\alpha} = -\lambda_{\alpha}^R \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta}^R J_i^{\beta} , \quad (4.51)$$

em que:

$$\lambda_{\alpha}^R = -\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} \{[S^{*-1} U - Y^{*-1} Z]^{-1} [5S^{*-1} - 3Y^{*-1}]\}_{\alpha\beta} \frac{p_{\beta}^2}{\rho_{\beta} T^{3/2}} , \quad (4.52)$$

$$M_{\alpha\beta}^R = \frac{T}{\rho_{\beta}} \{[S^{*-1} U - Y^{*-1} Z]^{-1} [S^{*-1} R^*]\}_{\alpha\beta} .$$

Pode-se, agora, definir o *fluxo de calor total* q_i , desprezando-se o termo de segunda ordem da equação (4.15):

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} q_i^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} h_i^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha} + p_{\alpha}/\rho_{\alpha}) J_i^{\alpha} . \quad (4.53)$$

Uma vez que o somatório do fluxo de difusão é nulo, a equação (4.53) resulta em:

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} q_i^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} h_i^{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left(\epsilon_{\beta} + \frac{p_{\beta}}{\rho_{\beta}} - \epsilon_{\nu} - \frac{p_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right) J_i^{\alpha} . \quad (4.54)$$

A substituição de (4.47) e (4.51) em (4.54) expressa o fluxo de calor total como:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left[\left(\epsilon_{\beta} + \frac{p_{\beta}}{\rho_{\beta}} - \epsilon_{\nu} - \frac{p_{\nu}}{\rho_{\nu}} \right) - \sum_{\alpha}^{\nu} (M_{\alpha\beta}^T + M_{\alpha\beta}^R) \right] J_i^{\beta} , \quad (4.55)$$

onde

$$\lambda = \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\lambda_{\alpha}^T + \lambda_{\alpha}^R) \quad (4.56)$$

é a condutividade térmica.

4.2.5 Equação constitutiva para o fluxo de difusão

Da equação dos momentos (4.3), obtém-se, após se utilizar a equação de conservação da massa (4.2):

$$\frac{\partial v_i^{\alpha}}{\partial t} + \frac{1}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial \Pi_{\alpha}}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{<ij>}^{\alpha}}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho_{\alpha}} P_i^{\alpha} . \quad (4.57)$$

Subtraindo-se de (4.57) a própria equação, aplicada para o ν -ésimo constituinte, tem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} - \frac{\partial v_i^\nu}{\partial t} + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial \Pi_\nu}{\partial x_i} + \\ & \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_{<ij>}^\nu}{\partial x_j} = \frac{P_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{P_i^\nu}{\rho_\nu} . \end{aligned} \quad (4.58)$$

Utilizando-se a expressão (4.16) para a velocidade v_i^α e a definição de J_i^α , conclui-se que

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_i^\nu}{\rho_\nu} \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial \Pi_\nu}{\partial x_i} + \\ & \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_{<ij>}^\nu}{\partial x_j} = T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta}^* J_i^\beta + T^{-1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}^* q_i^\beta , \end{aligned} \quad (4.59)$$

em que

$$A_{\alpha\beta}^* = \frac{A_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha \rho_\beta} - \frac{A_{\nu\beta}}{\rho_\nu \rho_\beta} \quad \mathbf{e} \quad B_{\alpha\beta}^* = \frac{B_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} - \frac{B_{\nu\beta}}{\rho_\nu} . \quad (4.60)$$

Considerando-se, novamente, a situação de equilíbrio $\Pi_\alpha = 0$, $p_{<ij>}^\alpha = 0$ e $J_i^\alpha = 0$ para o lado direito da equação (4.58), então:

$$\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial x_i} = T^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta}^* J_i^\beta + T^{-1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}^* q_i^\beta . \quad (4.61)$$

Deseja-se expressar (4.61) em função do potencial químico μ_α , pois será possível relacioná-lo com forças de difusão generalizadas d_i^α . Para tanto, introduz-se o potencial químico como:

$$\mu_\alpha = \epsilon_\alpha + \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} - T s_\alpha , \quad (4.62)$$

em que s_α é a entropia do constituinte em questão.

Da equação de Gibbs:

$$T ds_\alpha = d\epsilon_\alpha - \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha^2} d\rho_\alpha , \quad (4.63)$$

conclui-se que:

$$T \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial T} \right) , \quad (4.64)$$

$$T \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right) = \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right) - \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha^2} , \quad (4.65)$$

$$\rho_\alpha^2 \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right) = p_\alpha - T \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T} \right) . \quad (4.66)$$

Utilizando-se (4.64), e a definição (4.62), obtém-se a seguinte expressão:

$$T \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) = T \left(\epsilon_\alpha + \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} , \quad (4.67)$$

e, portanto, pode-se escrever

$$\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial x_i} = T \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\alpha - \mu_\nu}{T} \right) - T \left(\epsilon_\alpha + \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} - \epsilon_\nu - \frac{p_\nu}{\rho_\nu} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (4.68)$$

Definindo-se $h_\alpha = \epsilon_\alpha + p_\alpha/\rho_\alpha$ e substituindo-se as equações (4.68) e (4.47) em (4.61), o fluxo de difusão é, então, escrito como:

$$J_i^\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} L_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\beta - \mu_\nu}{T} \right) + \tilde{L}_\alpha \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.69)$$

sendo

$$L_{\alpha\beta} = -T^{1/2} \left[A^* - \frac{1}{T} B^* \cdot M^T \right]_{\alpha\beta}^{-1}, \quad (4.70)$$

$$\tilde{L}_\alpha = T \sum_{\beta=1}^{\nu-1} L_{\alpha\beta} \left[\frac{h_\beta - h_\nu}{T} + T^{-1/2} \sum_{\gamma=1}^{\nu} B_{\beta\gamma}^* \lambda_\gamma^T \right]. \quad (4.71)$$

Pode-se, agora, introduzir o conjunto de $\nu - 1$ equações de forças de difusão generalizadas:

$$d_i^\alpha = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{n_\alpha}{n} \right) + \left(\frac{n_\alpha}{n} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial x_i} = \frac{\partial x_\alpha}{\partial x_i} + (x_\alpha - c_\alpha) \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i}. \quad (4.72)$$

Da equação (4.68), escreve-se:

$$- \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\alpha - \mu_\nu}{T} \right) = -(h_\alpha - h_\nu) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{p}{T} \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial x_i} \right]. \quad (4.73)$$

A substituição direta da equação (4.72) resulta em:

$$- \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\alpha - \mu_\nu}{T} \right) = - \frac{p}{T} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} + \frac{1}{\rho_\nu} \right) d_i^\beta + \frac{(h_\alpha - h_\nu)}{T} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \quad (4.74)$$

A expressão para o fluxo de difusão resume-se a:

$$J_i^\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} D_{\alpha\beta}^* d_i^\beta - \frac{D_\alpha^*}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.75)$$

nos quais:

$$D_{\alpha\beta}^* = \frac{p}{T} \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} L_{\alpha\gamma} \left(\frac{\delta_{\gamma\beta}}{\rho_\gamma} + \frac{1}{\rho_\nu} \right), \quad (4.76)$$

$$D_\alpha^* = T^{-1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \sum_{\gamma=1}^{\nu} L_{\alpha\beta} B_{\beta\gamma}^* \lambda_\gamma^T. \quad (4.77)$$

Aplicando-se para uma mistura binária, obtém-se:

$$J_i = -D_{11}^* d_i^1 - \frac{D_1^*}{T} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} = -D_{11}^* \left[\frac{\partial x_1}{\partial c} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} + (x_1 - c) \frac{1}{p} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} \right] - \frac{D_1^*}{T} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i}. \quad (4.78)$$

Pode-se expandir a fração molar da seguinte forma:

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 m_1}{n_1 m_1 + n_2 m_2 \frac{m_1}{m_2}} = \frac{\rho c}{\rho c + \rho(1-c) \frac{m_1}{m_2}},$$

e, portanto,

$$\frac{\partial x_1}{\partial c} = \frac{m_1 m_2}{(m_2 c + m_1(1-c))^2}. \quad (4.79)$$

Escreve-se, finalmente, a equação (4.78) como:

$$\begin{aligned} J_i = & -\frac{m_1 m_2}{(m_2 c + m_1(1-c))^2} D_{11}^* \left[\frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} + (x_1 - c) \frac{(m_2 c + m_1(1-c))^2}{m_1 m_2} \frac{1}{p} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} \right. \\ & \left. + \frac{(m_2 c + m_1(1-c))^2}{m_1 m_2 D_{11}^*} \frac{D_1^*}{T} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \right], \\ J_i = & -\rho D \left[\frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} + \frac{\kappa_p}{p} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\kappa_T}{T} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \right], \end{aligned} \quad (4.80)$$

sendo D o *coeficiente de difusão*, κ_T o *coeficiente de termodifusão* e κ_p o *coeficiente de barodifusão* definidos como:

$$\begin{aligned} D &= \frac{kT D_{11}^*}{p [m_2 c + m_1(1-c)]}, \\ \kappa_p &= \frac{(m_2 - m_1) c (1-c) [m_2 c + m_1(1-c)]}{m_1 m_2}, \\ \kappa_T &= \frac{kT D_{11}^* [m_2 c + m_1(1-c)]}{p m_1 m_2 D}, \end{aligned} \quad (4.81)$$

com a substituição da seguinte expressão para a pressão p :

$$p = nkT = \rho kT \frac{m_2 c + m_1(1-c)}{m_1 m_2}.$$

4.3 Cálculo do fator de estrutura dinâmico

Em posse das equações (4.17)-(4.20) e das equações constitutivas (4.39), (4.55) e (4.80), pode-se determinar o fator de estrutura dinâmico $S(\vec{q}, \omega)$. Tratando-se de uma mistura binária, a concentração do constituinte $\alpha = 1$ será c , enquanto que do segundo constituinte será $1 - c$.

Para se determinar a função de correlação das flutuações, deve-se impôr que as variáveis em questão possuam valores fora do equilíbrio. Assim, faz-se a seguinte troca de variáveis:

$$p = p_0 + \bar{p}, \quad c = c_0 + \bar{c}, \quad T = T_0 + \bar{T}, \quad \bar{\psi} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i}, \quad (4.82)$$

sendo, respectivamente, \bar{p} , \bar{c} , \bar{T} e $\bar{\psi}$ as flutuações na pressão, concentração, temperatura e velocidade em torno do equilíbrio, denotado pelo subíndice 0.

Sendo $\rho = \rho(p, T, c)$, então, da equação (4.17), expressa-se:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,c} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \rho_0 \bar{\Psi} = 0 . \quad (4.83)$$

Para a concentração \bar{c} , substitui-se (4.80) em (4.20) e lineariza-se. Obtém-se, então:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_p}{p_0} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i^2} = 0 . \quad (4.84)$$

A equação para o divergente da velocidade $\bar{\Psi}$ origina-se da substituição da equação constitutiva (4.39) em (4.18) e desprezando o termo de segunda ordem na velocidade:

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} - \left(\zeta + \frac{4}{3}\eta\right) \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} = 0 . \quad (4.85)$$

Da equação (4.19) obtém-se, após substituir a equação (4.17) e desprezar termos não-lineares:

$$\rho_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_0 \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 . \quad (4.86)$$

Fazendo-se a substituição

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,c} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} \right] ,$$

e considerando-se a equação de Gibbs:

$$T ds = d\varepsilon^2 - \frac{p}{\rho_0^2} d\rho - \mu dc \quad (4.87)$$

e suas condições de integrabilidade, a equação para a temperatura é:

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} - T_0 \beta_T \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} - \rho_0 \kappa_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i^2} = 0 , \quad (4.88)$$

em que

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,c} \quad \text{e} \quad \beta_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} , \quad (4.89)$$

são a capacidade térmica a pressão constante e o coeficiente de expansão térmica, respectivamente.

A determinação do fator de estrutura $S(\vec{q}, \omega)$ utilizando as equações de campo linearizadas é simplificada quando se têm variáveis termodinâmicas que são estatisticamente independentes entre si. Como foi mostrado no capítulo anterior, é necessário substituir \bar{T} pela temperatura reduzida $\bar{\phi}$.

4.3.1 Equações de campo linearizadas

Utilizando-se (3.35), as equações de campo tornam-se:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\phi,c} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \phi}\right)_{p,c} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,\phi} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \rho \bar{\psi} = 0 , \quad (4.90)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i^2} - D \left[\frac{\kappa_p}{p_0} + \frac{\kappa_T \beta_T}{\rho_0 c_p} \right] \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - D \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_i^2} = 0 , \quad (4.91)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right) \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x_i^2} = 0 , \quad (4.92)$$

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} - \rho_0 \kappa_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \lambda \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x_i^2} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_i^2} = 0 . \quad (4.93)$$

Deseja-se que em uma única equação não exista mais de uma variável com derivação no tempo, ou seja, ao escrever este sistema de equações na forma matricial, espera-se que somente a diagonal principal possua tais derivadas temporais. Esse arranjo facilita o cálculo das funções de correlação.

Assim, faz-se a substituição das equações (4.91) e (4.93) em (4.90) para eliminar as derivadas temporais da concentração e da temperatura reduzida. Da mesma forma, substitui-se (4.91) em (4.93) para que somente a derivada temporal de $\bar{\phi}$ esteja presente. Após essas substituições, realiza-se uma transformada de Fourier-Laplace e organiza-se o sistema de equações nas seguintes matrizes:

$$[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})] \bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \bar{\Psi}(\vec{q}, 0) , \quad (4.94)$$

sendo:

$$\bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \begin{pmatrix} \bar{\phi}(\vec{q}, s) \\ \bar{c}(\vec{q}, s) \\ \bar{p}(\vec{q}, s) \\ \bar{\psi}(\vec{q}, s) \end{pmatrix} \quad (4.95)$$

$$\mathbf{M}(\vec{q}) = \begin{bmatrix} q^2 \left(D \frac{k_T}{T_0 c_p} \varphi + D_T \right) & q^2 D \frac{k_T}{c_p} \varphi & q^2 \left(D \frac{k_T}{c_p} \varphi \mathcal{P} + D_T \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \right) & 0 \\ q^2 D \frac{k_T}{T_0} & q^2 D & q^2 D \mathcal{P} & 0 \\ q^2 c_s^2 \left(\frac{\rho_0^2 k_T D \mathcal{P} \varphi}{T_0} + D_T \rho_0 \beta_T \right) & q^2 c_s^2 D \rho_0^2 \varphi \mathcal{P} & q^2 \left(c_s^2 D \rho_0^2 \varphi \mathcal{P}^2 + D_T (\gamma - 1) \right) & c_s^2 \rho_0 \\ 0 & 0 & -\frac{q^2}{\rho_0} & q^2 D_V \end{bmatrix} , \quad (4.96)$$

em que as seguintes substituições foram feitas:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \phi}\right)_{p,c} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} , \quad (4.97)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{\phi,p} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{T,p} , \quad (4.98)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\phi,c} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{s,c} = c_s^{-2} , \quad (4.99)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} = -\frac{\kappa_p}{p_0} \rho_0^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} , \quad (4.100)$$

$$\kappa_p = p_0 \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{c,T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T}} , \quad (4.101)$$

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho_0 c_p} , \quad (4.102)$$

$$D_V = \frac{1}{\rho_0} \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right) , \quad (4.103)$$

$$\varphi = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} = \frac{kT}{c(1-c)(m_2 c + m_1(1-c))} , \quad (4.104)$$

$$\mathcal{P} = \left[\frac{k_p}{p_0} + \frac{k_T \beta_T}{\rho_0 c_p} \right] , \quad (4.105)$$

$$c_p = 4 \frac{k}{m_1} c + 4 \frac{k}{m_2} (1-c) . \quad (4.106)$$

A dedução para estas expressões encontra-se no apêndice B.

O fator de estrutura $S(\vec{q}, \omega)$ é calculado de acordo com a equação (2.38):

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} [< \delta \epsilon^*(\vec{q}, 0) \delta \epsilon(\vec{q}, s = i\omega) >] .$$

Uma vez que a constante dielétrica é função da pressão, concentração e temperatura, ou seja,

$$\delta \epsilon(\vec{q}, s) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{c,T} \delta p(\vec{q}, s) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi}\right)_{p,c} \delta \phi(\vec{q}, s) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)_{p,\phi} \delta c(\vec{q}, s) , \quad (4.107)$$

o fator de estrutura dinâmico $S(\vec{q}, \omega)$ é escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \Bigg[& \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c, \phi}^2 < \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) > + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p, c}^2 < \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) > + \\
& \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \phi}^2 < \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) > + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c, \phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p, c} < \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) > \\
& \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c, \phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \phi} < \delta p^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) > + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p, c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c, \phi} < \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) > + \\
& \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p, c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c, \phi} < \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \delta c(\vec{q}, s) > + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c, \phi} < \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta p(\vec{q}, s) > + \\
& \left. \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p, c} < \delta c^*(\vec{q}, 0) \delta \phi(\vec{q}, s) > \right] .
\end{aligned} \tag{4.108}$$

Da equação (4.95) conclui-se que:

$$\bar{\Psi}_\alpha(\vec{q}, s) = [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{\alpha\gamma}^{-1} \bar{\Psi}_\gamma(\vec{q}, 0) , \tag{4.109}$$

e, portanto, de acordo com a hipótese de regressão de Onsager, escreve-se:

$$< \delta \Psi_\alpha(\vec{q}, s) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) > = [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{\alpha\gamma}^{-1} < \delta \Psi_\gamma(\vec{q}, 0) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) > . \tag{4.110}$$

Utilizando-se as equações (3.40), (3.39) e (3.38), as funções de correlação são:

$$< \delta \phi(\vec{q}, s) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{A}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.111}$$

$$< \delta c(\vec{q}, s) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0}{\rho_0 \varphi} \left[\frac{\mathcal{B}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.112}$$

$$< \delta p(\vec{q}, s) \delta p^*(\vec{q}, 0) > = V \rho_0 k T_0 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{C}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.113}$$

$$< \delta \phi(\vec{q}, s) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0}{\rho_0 \varphi} \left[\frac{\mathcal{D}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.114}$$

$$< \delta \phi(\vec{q}, s) \delta p^*(\vec{q}, 0) > = V \rho_0 k T_0^2 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{E}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.115}$$

$$< \delta c(\vec{q}, s) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{F}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.116}$$

$$< \delta c(\vec{q}, s) \delta p^*(\vec{q}, 0) > = V \rho_0 k T_0 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{G}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.117}$$

$$< \delta p(\vec{q}, s) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{H}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.118}$$

$$< \delta p(\vec{q}, s) \delta c^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT_0}{\rho_0 \varphi} \left[\frac{\mathcal{I}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] , \tag{4.119}$$

em que $\mathcal{M}(s)$ corresponde ao determinante da matriz $\mathbf{M}(\vec{q})$. Os coeficientes \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , \mathcal{D} , \mathcal{E} , \mathcal{F} , \mathcal{G} , \mathcal{H} e \mathcal{I} , que na verdade são cofatores da matriz $[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{\alpha\gamma}^{-1}$, encontram-se no apêndice B.

Pode-se verificar, ainda, as seguintes propriedades:

$$\langle \delta\phi(\vec{q}, s) \delta c^*(\vec{q}, 0) \rangle = \langle \delta c(\vec{q}, s) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = -V \frac{kT_0}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{J}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right], \quad (4.120)$$

$$\langle \delta c(\vec{q}, s) \delta p^*(\vec{q}, 0) \rangle = \langle \delta p(\vec{q}, s) \delta c^*(\vec{q}, 0) \rangle = -V \rho_0 k T_0 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{K}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right], \quad (4.121)$$

$$\langle \delta p(\vec{q}, s) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = \langle \delta\phi(\vec{q}, s) \delta p^*(\vec{q}, 0) \rangle = -V k T_0^2 c_s^2 \frac{\beta_T}{c_p} \left[\frac{\mathcal{L}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right]. \quad (4.122)$$

As derivadas da constante dielétrica, considerando a equação de Clausius-Mossotti, são [15]:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} = -\frac{n}{T_0} (\alpha_1 x + \alpha_2 (1-x)), \quad (4.123)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} = \frac{\rho_0^2}{n m_1 m_2} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4.124)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{\phi,c} = \frac{1}{\gamma k T_0} (\alpha_1 x + \alpha_2 (1-x)), \quad (4.125)$$

em que x é a fração molar do primeiro constituinte e α_1 e α_2 são as polarizabilidades atômicas dos seus respectivos constituintes.

Assim, o fator de estrutura dinâmico é:

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c}^2 \frac{kT_0^2}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{A}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi}^2 \frac{kT_0}{\rho_0 \varphi} \left[\frac{\mathcal{B}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 \rho_0 k T_0 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{C}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] \right. \\ - 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c,\phi} \frac{kT_0}{\rho_0 c_p} \left[\frac{\mathcal{J}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] - 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \rho_0 k T_0 c_s^2 \left[\frac{\mathcal{K}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] \\ \left. - 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} c_s^2 k T_0^2 \frac{\beta_T}{c_p} \left[\frac{\mathcal{L}(s)}{\mathcal{M}(s)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.126)$$

4.4 Teoria de 9 campos

Propõe-se, nesta seção, utilizar uma equação de relaxação para o fluxo de difusão ao invés de sua equação constitutiva (4.80). Assim, somam-se três novos campos - cada componente do fluxo de difusão - à teoria anterior.

As equações linearizadas para a densidade, concentração, velocidade da mistura e

temperatura já foram apresentadas. Considerando somente a direção $i = j = 1$, são elas:

$$\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} - \rho_0 \beta_T \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} - \rho_0^2 \frac{\kappa_p}{p_0} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \rho_0 \bar{\psi} = 0 , \quad (4.127)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} - D \mathcal{P} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x^2} - D \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x^2} = 0 , \quad (4.128)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x^2} - D_V \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} = 0 , \quad (4.129)$$

$$\rho_0 c_p \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} - \rho_0 \kappa_T \varphi \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \lambda \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial x^2} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x^2} = 0 . \quad (4.130)$$

O fluxo de difusão J será agora regido pela seguinte equação de relaxação:

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial t} + \frac{\rho_0 D}{\tau_u} \left[\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \mathcal{P} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x} \right] = -\frac{1}{\tau_u} \bar{J} , \quad (4.131)$$

em que τ_u é o tempo de relaxação da velocidade relativa e é definida como:

$$\tau_u = \frac{m_1 m_2 D}{k T_0 (m_1 x_1 + m_2 x_2)} . \quad (4.132)$$

As demais variáveis, as pressões e fluxos de calor, continuam regidas pelas suas equações constitutivas obtidas previamente.

Realiza-se uma transformada de Fourier-Laplace e organiza-se o sistema de equações na forma matricial, como se segue:

$$[s \mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q}, s)] \bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \bar{\Psi}(\vec{q}, 0) , \quad (4.133)$$

em que

$$\bar{\Psi}(\vec{q}, s) = \begin{bmatrix} \bar{\Phi} \\ \bar{c} \\ \bar{p} \\ \bar{\psi} \\ \bar{J} \end{bmatrix} , \quad (4.134)$$

e

$$\mathbf{M}(\vec{q}) = \begin{bmatrix} q^2 D_T & 0 & q^2 D_T \frac{T_0 \beta_T}{\rho_0 c_p} & 0 & \frac{\kappa_T \varphi}{\rho c_p} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\rho_0 \\ q^2 D_T \beta_T \rho_0 c_s^2 & 0 & q^2 c_s^2 D_T \frac{\beta_T^2 T_0}{c_p} & \rho_0 c_s^2 & \rho_0 c_s^2 \varphi \mathcal{P} \\ 0 & 0 & -\frac{q^2}{\rho_0} & q^2 D_V & 0 \\ -q^2 \frac{\rho_0 \kappa_T D}{T_0 \tau_u} & -q^2 \frac{\rho_0 D}{\tau_u} & -q^2 \frac{\rho_0 D \mathcal{P}}{\tau_u} & 0 & \frac{1}{\tau_u} \end{bmatrix} , \quad (4.135)$$

sendo $\bar{\psi} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}$ e $\mathcal{J} = \frac{\partial \bar{J}}{\partial x}$.

Considerando, novamente, que a constante dielétrica seja função somente da pressão, temperatura reduzida e concentração, o fator de estrutura dinâmico é calculado pela equação (3.64).

Utilizar a equação constitutiva ou de relaxação para o fluxo de difusão está relacionado com o tempo de relaxação do tensor tensão τ_s . Quando τ_u é mais significativo do que o tempo de equilíbrio do tensor tensão, a equação constitutiva não é mais válida e o fluxo de difusão precisa ser descrito por (4.131).

No próximo capítulo, apresentar-se-ão os espectros de espalhamento da luz para misturas de CH_4 , SF_6 , CF_4 e CD_4 . A diferença entre os espectros se mostrará quando o tempo de relaxação τ_u for maior que τ_s .

Capítulo 5

Resultados e discussões

Considerou-se, desde o início do capítulo quarto, que o potencial de interação das moléculas fosse do tipo esfera rígida rugosa. Isso significa que não há nenhum tipo de atração elétrica entre as moléculas gasosas e, devido à simetria esférica, os centros de massa e gravidade são coincidentes.

A rugosidade das esferas rígidas é o que caracteriza a teoria para gases poliatômicos, pois, numa colisão, as moléculas aderem-se entre si, transferindo uma parcela do momento linear para o angular. Pode-se fazer analogia com duas engrenagens que se chocam: os dentes se encaixam e, devido ao movimento linear que possuíam antes da colisão, passam a girar.

Esse movimento rotacional não existe, evidentemente, quando se consideram partículas monoatômicas. Nesse caso, o potencial que descreve a interação é do tipo esfera rígida lisa; ocorrem colisões elásticas, e por isso só há movimento translacional.

Portanto, optou-se por calcular o fator de estrutura dinâmico $S(\vec{q}, \omega)$ para a mistura de CH_4 (metano), CF_4 (tetrafluormetano), SF_6 (hexafluoreto de enxofre) e CD_4 (metano-d4), pois suas moléculas se assemelham àquelas descritas pelo potencial de esferas rígidas rugosas [17], ou seja, podem ser tratadas como esferas. Além disso, devido à baixa pressão, é feita a aproximação de gases ideais.

As equações utilizadas neste trabalho são chamadas de equações hidrodinâmicas. Utilizá-las implica em considerar o regime hidrodinâmico do meio, ou seja, este deve ser tratado como contínuo. Dentro deste regime, o espectro de espalhamento característico de fluidos é constituído pelos três picos já mencionados, o central de Rayleigh e os descentralizados de Brillouin. Portanto, deve-se verificar em qual regime o sistema se encontra para determinar se as equações são válidas para descrever o espalhamento.

Para que seja possível comparar as teorias de 6 e 9 campos, define-se um parâmetro y adimensional da seguinte forma:

$$y = \frac{1}{ql} , \quad (5.1)$$

em que l é o livre caminho médio, calculado como [11]:

$$\begin{aligned} l &= x_1 l_1 + x_2 l_2 , \\ l_1 &= \frac{1}{\pi n \left(x_1 a_1^2 \sqrt{2} + x_2 a_{12}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}} \right)} , \\ l_2 &= \frac{1}{\pi n \left(x_2 a_2^2 \sqrt{2} + x_1 a_{21}^2 \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)} , \end{aligned} \quad (5.2)$$

enquanto que o módulo q do vetor de onda é calculado como:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} . \quad (5.3)$$

Portanto,

$$y \sim \frac{\lambda}{l} . \quad (5.4)$$

Pode-se definir ainda:

$$y_1 = \frac{1}{q l_1} , \quad y_2 = \frac{1}{q l_2} . \quad (5.5)$$

Ocorre que y pode indicar três regimes:

Regime hidrodinâmico ($y \gg 1$): nesse caso, o comprimento de onda λ da luz incidente é muito maior do que o livre caminho médio das partículas. O espectro de espalhamento é bem descrito pela teoria.

Regime cinético ($y \approx 1$): o comprimento de onda é da ordem do caminho livre. As equações obtidas no modelo hidrodinâmico já não são mais válidas, e é necessário obter um novo conjunto de equações a partir da equação de Boltzmann.

Regime de moléculas livres ($y \ll 1$): uma vez que o comprimento de onda é muito menor do que o caminho livre, não se pode mais considerar que o meio seja contínuo. Nesta situação, as partículas estão tão distantes umas das outras que não existem colisões.

Várias são as variáveis que podem ser adicionadas a uma teoria para descrever um espectro de espalhamento. A escolha por certo conjunto de equações está associada à validade da teoria. Para pequenos ângulos de incidência ou comprimentos de onda muito maiores do que o livre caminho médio das partículas, as teorias tendem a fornecer resultados compatíveis entre si. À medida que esses parâmetros são alterados, algumas deixam de ser válidas e outras equações de campos precisam ser consideradas.

Além disso, deve-se observar o comportamento dos tempos de relaxação. Define-se:

$$\tau_s = \frac{\eta}{p} \quad (5.6)$$

como o tempo de relaxação do tensor tensão, isto é, o tempo com a qual a viscosidade tende ao equilíbrio.

Para efeitos de comparação, considere a equação (4.131). Adimensionalizando-se o tempo como $t' = t/\tau_s$, têm-se a seguinte equação:

$$\left[\frac{\tau_u}{\tau_s} \frac{\partial \bar{J}}{\partial t'} + \bar{J} \right] + \rho_0 D \left[\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \mathcal{P} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{\kappa_T}{T_0} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x} \right] = 0 . \quad (5.7)$$

Quando se tem

$$\frac{\tau_u}{\tau_s} < 1 , \quad (5.8)$$

isto é, o tempo de equilíbrio da velocidade é pequeno comparado com o do tensor tensão, a derivada temporal do fluxo de difusão pode ser desprezada. Nessa situação, recupera-se a equação constitutiva (4.80). No entanto, a medida que τ_u se torna maior que τ_s , a derivada temporal é significativa e não pode ser omitida. Tem-se, portanto, a equação (4.131).

Considere as seguintes informações dos constituintes gasosos [7, 17, 18]:

Tabela 5.1: Características físicas dos gases utilizados.

| Gás | m ($10^{-26} kg$) | a ($10^{-10} m$) | κ | α ($10^{-40} Cm^2/V$) |
|--------|-----------------------|----------------------|----------|--------------------------------|
| CH_4 | 2.66 | 4.124 | 0.048 | 2.885 |
| CD_4 | 3.33 | 4.080 | 0.075 | 3.600 |
| CF_4 | 14.61 | 5.045 | 0.109 | 4.269 |
| SF_6 | 24.25 | 4.730 | 0.227 | 7.276 |

Observe o gráfico a seguir, que relaciona a razão dos tempos de relaxação com a fração molar do primeiro constituinte gasoso:

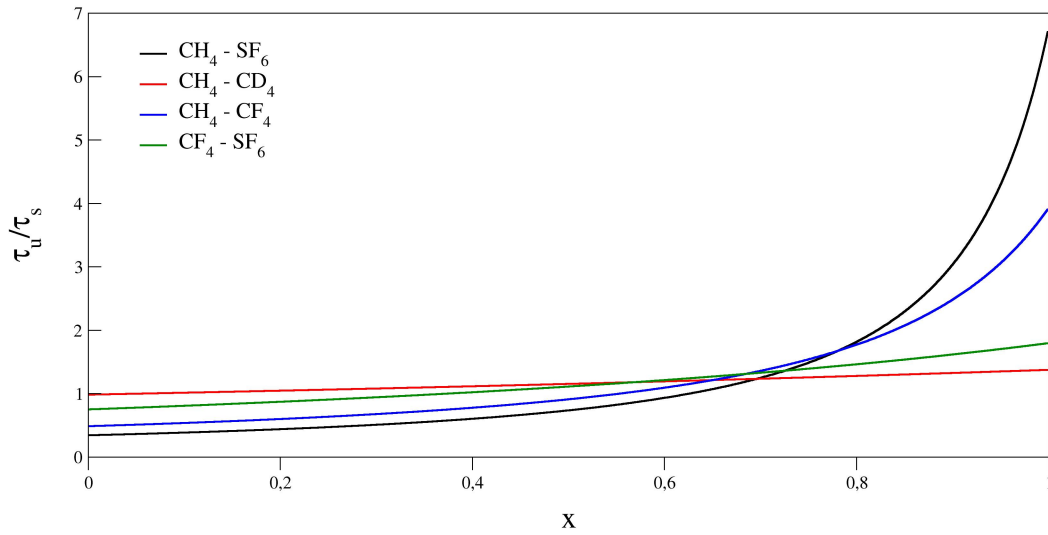


Figura 5.1: Razão dos tempos de relaxação em função da fração molar do primeiro constituinte gasoso. Uma vez que essa razão é muito maior que a unidade para as misturas $CH_4 - SF_6$ e $CH_4 - CF_4$, é necessário utilizar a equação de relaxação para o fluxo de difusão.

Quando a fração molar dos gases mais leves é pequena, ambos os tempos de relaxação possuem a mesma magnitude e os espectros de espalhamento fornecem resultados próximos para todas as misturas. Note, no entanto, que quanto maior a fração molar do primeiro gás, o tempo de relaxação da velocidade das misturas mais pesadas, $CH_4 - SF_6$ e $CH_4 - CF_4$, se torna muito maior que a do tensor tensão; essa diferença significativa influencia diretamente no espectro de espalhamento. Aumentar a fração molar do metano implica em diminuir o livre caminho médio das partículas e, conseqüentemente, aumentar o número de colisões.

Essa divergência não aparece para as misturas $CF_4 - SF_6$ e $CH_4 - CD_4$ porque suas dimensões físicas são equiparáveis. O livre caminho médio, bem como o tempo de relaxação do fluxo de difusão, permanece próximo do seu valor inicial à medida que a concentração do gás mais leve aumenta.

Espera-se, portanto, que existam diferenças entre os espectros de espalhamento das misturas $CH_4 - SF_6$ e $CH_4 - CF_4$, evidenciando que a teoria de seis campos não é mais

válida e a equação para o fluxo de difusão precisa ser considerada. Para $CF_4 - SF_6$ e $CH_4 - CD_4$, entretanto, notar-se-á pela comparação dos espectros que a teoria de seis campos continua sendo válida.

Para a mistura $CH_4 - SF_6$, os seguintes espectros foram obtidos:

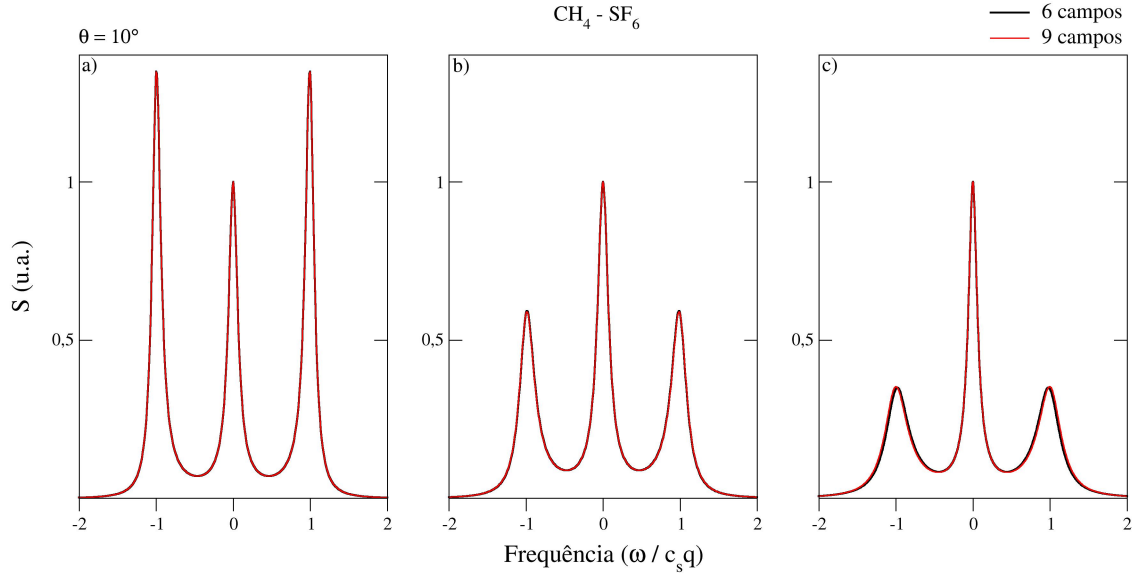


Figura 5.2: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - SF_6$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 10^\circ$. Em a), concentração c do CH_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

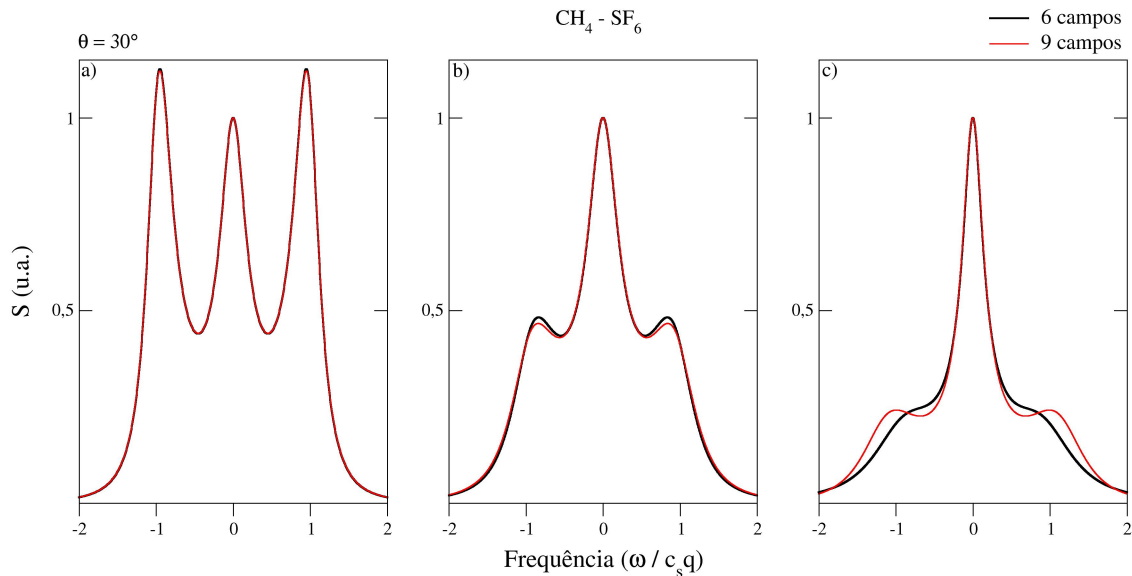


Figura 5.3: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - SF_6$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 30^\circ$. Em a), concentração c do CH_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

A tabela a seguir apresenta os valores de y para diferentes concentrações e ângulos de espalhamento:

Tabela 5.2: Valores de y para uma mistura de $CH_4 - SF_6$.

| θ | c | y_1 | y_2 | y |
|------------|-----|---------|---------|---------|
| 10° | 0.1 | 9.5363 | 15.7730 | 14.8047 |
| | 0.5 | 10.1556 | 21.3533 | 13.7647 |
| | 0.9 | 10.7749 | 26.9337 | 11.4626 |
| 30° | 0.1 | 3.2113 | 5.3114 | 4.9854 |
| | 0.5 | 3.4198 | 7.1906 | 4.6352 |
| | 0.9 | 3.6283 | 9.0697 | 3.8599 |

Quando o ângulo de espalhamento θ é pequeno, os valores para y_1 , y_2 e y são elevados. Isso significa que o regime em que o sistema se encontra é o hidrodinâmico e as equações são válidas; note, inclusive, que o espectro é constituído pelos três picos característicos deste regime. Observe que todos os espectros da Figura 5.2 concordam entre si.

A partir de $\theta = 30^\circ$, o valor de y torna-se pequeno e o sistema pode estar no regime cinético, uma vez que o espectro começa a perder os três picos característicos do regime hidrodinâmico. Repare a divergência entre os espectros da Figura 5.3. Para verificar a validade das equações, será necessário comparar com resultados experimentais, ou então desenvolver outra teoria com mais campos.

Soma-se a isso o fato de o tempo de relaxação τ_u ser significativo para concentrações maiores do metano. Compare os espectros b) e c) da Figura 5.3 com o gráfico 5.1. Neste último, a razão τ_u/τ_s aumenta abruptamente a partir de $x = 0.6$, isto é, o aumento de CH_4 aumenta o tempo de relaxação da velocidade relativa. Assim, a teoria de seis campos não é mais válida e deve-se utilizar a equação (4.131).

Para uma mistura $CH_4 - CF_4$, os seguintes espectros de espalhamento foram obtidos:

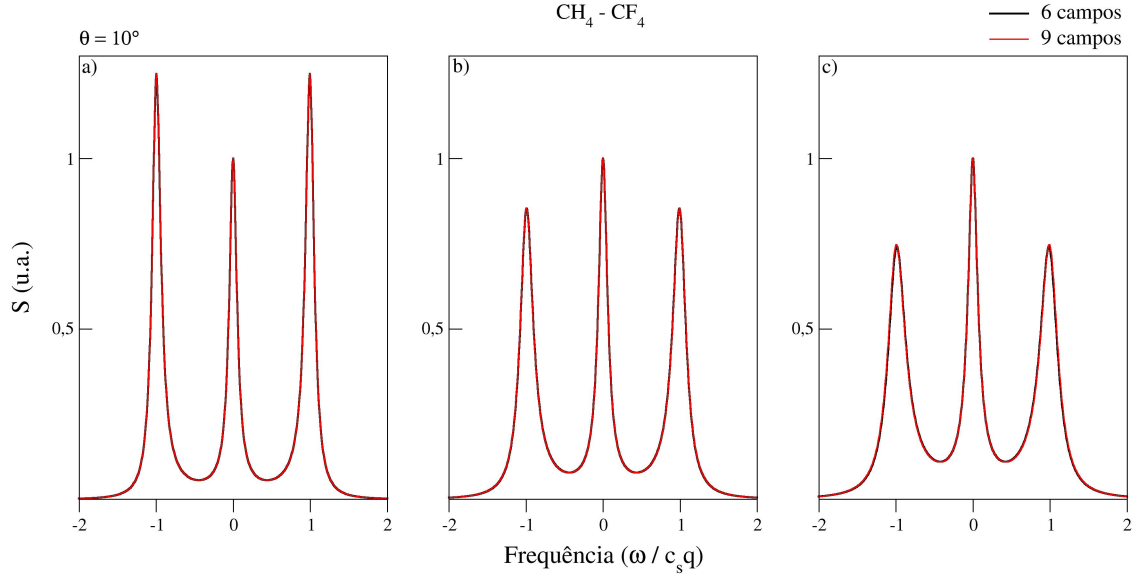


Figura 5.4: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - CF_4$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 10^\circ$. Em a), concentração c do CH_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

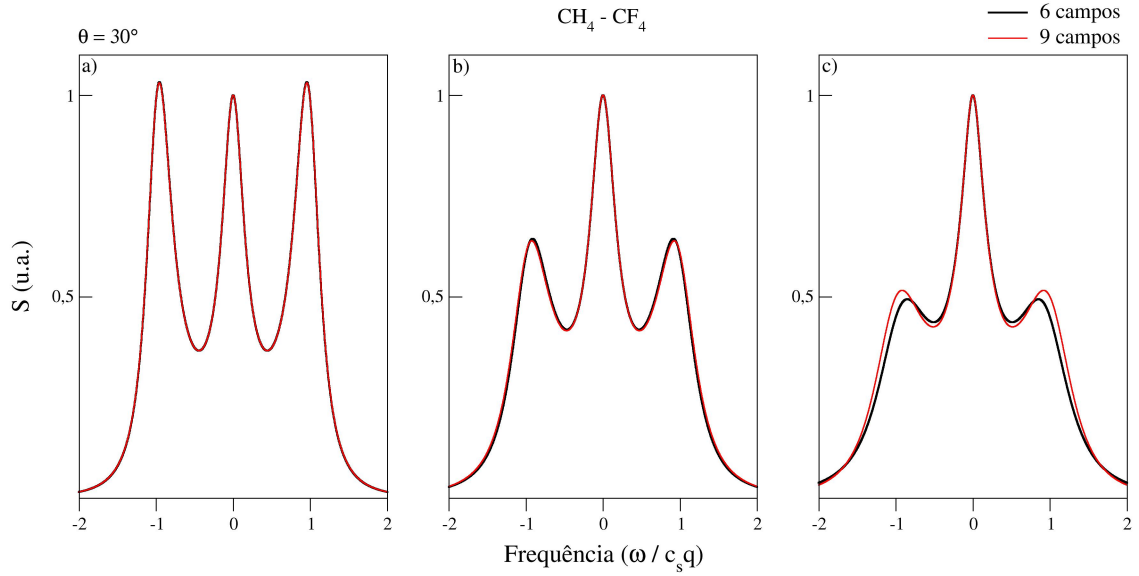


Figura 5.5: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - CF_4$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 30^\circ$. Em a), concentração c do CH_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

Tabela 5.3: Valores de y para uma mistura de $CH_4 - CF_4$.

| θ | c | y_1 | y_2 | y |
|------------|-----|---------|---------|---------|
| 10° | 0.1 | 10.4385 | 17.1546 | 16.1176 |
| | 0.5 | 10.6568 | 20.3463 | 13.9874 |
| | 0.9 | 10.7749 | 26.9337 | 11.4626 |
| 30° | 0.1 | 3.5151 | 5.7767 | 5.4275 |
| | 0.5 | 3.5886 | 6.8514 | 4.7101 |
| | 0.9 | 3.6621 | 7.9262 | 3.8703 |

Novamente, quando $\theta = 10^\circ$, o sistema se encontra no regime hidrodinâmico e as teorias fornecem espectros equivalentes entre si, como é verificado na Figura 5.4. Quando o ângulo é aumentado em vinte graus, as teorias passam a divergir e é necessário comparar com resultados experimentais. Veja que perde-se os três picos característicos. A divergência se dá, novamente, pelo fato de τ_u ser maior que τ_s e a equação constitutiva para o fluxo de difusão não ser mais válida na teoria de seis campos.

Para a mistura $CF_4 - SF_6$:

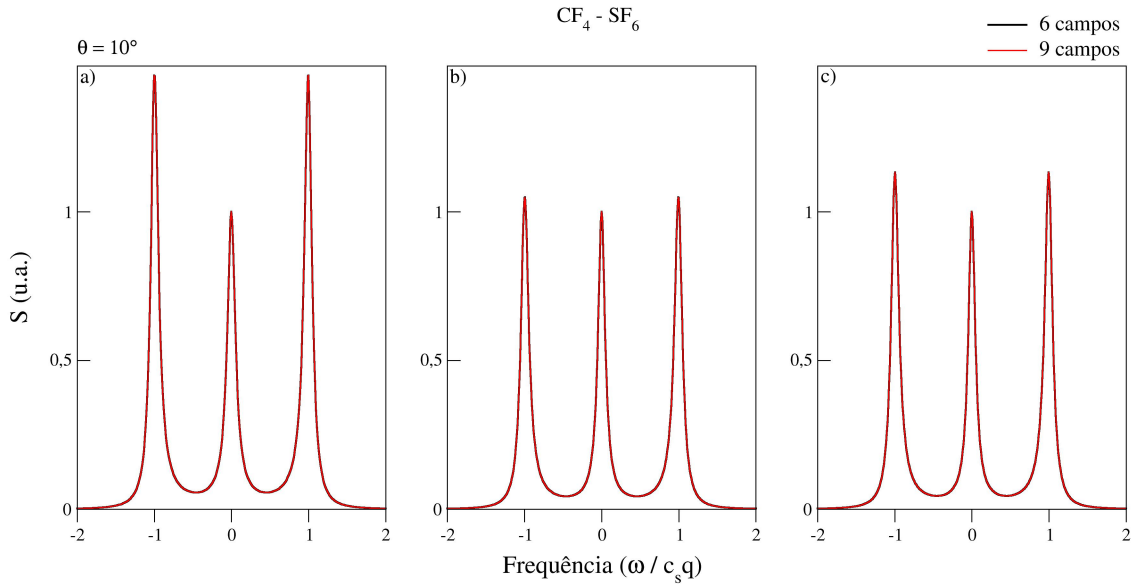


Figura 5.6: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CF_4 - SF_6$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 10^\circ$. Em a), concentração c do CF_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

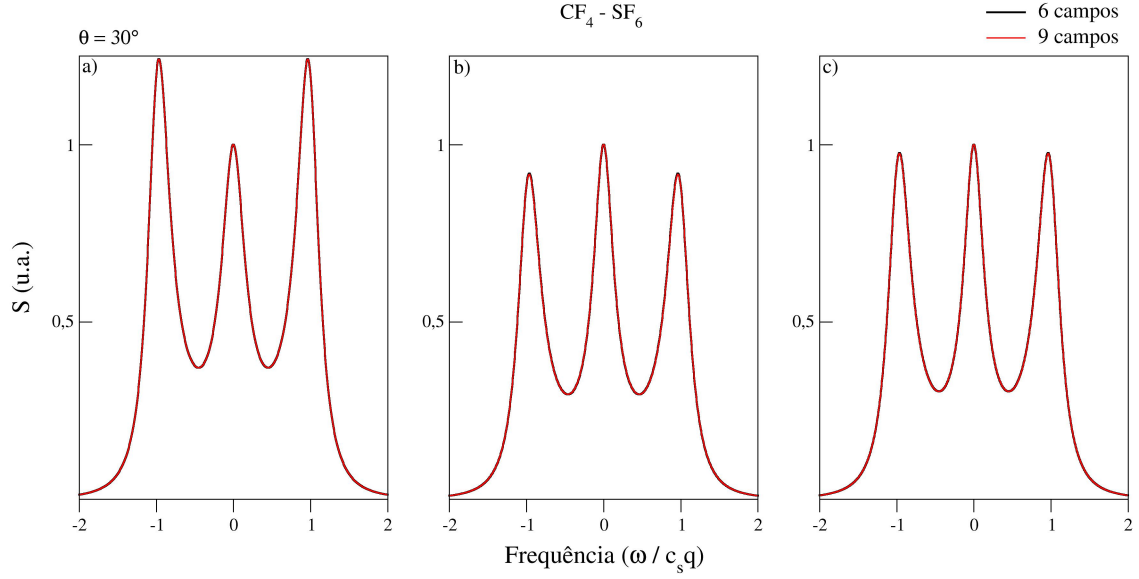


Figura 5.7: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CF_4 - SF_6$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 30^\circ$. Em a), concentração c do CF_4 é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

Tabela 5.4: Valores de y para uma mistura de $CF_4 - SF_6$.

| θ | c | y_1 | y_2 | y |
|------------|-----|---------|---------|---------|
| 10° | 0.1 | 14.0028 | 14.7104 | 14.6365 |
| | 0.5 | 15.0490 | 16.0406 | 15.5290 |
| | 0.9 | 16.0951 | 17.3109 | 16.2142 |
| 30° | 0.1 | 4.7153 | 4.9536 | 4.9287 |
| | 0.5 | 5.0676 | 5.4016 | 5.2293 |
| | 0.9 | 5.4199 | 5.8495 | 5.4600 |

Como o tempo de relaxação da velocidade relativa τ_u é pequeno comparada com o tempo de relaxação da viscosidade τ_s , o fluxo de difusão pode ser tratado como uma equação constitutiva. Isso fica evidente quando se percebe que não há divergência entre as curvas.

Nesta mistura, os espectros são bem definidos e apresentam características do regime hidrodinâmico: é composto pelo pico central de Rayleigh e os descentralizados de Brillouin. No entanto, o parâmetro y indica que o sistema pode estar no regime cinético, e por isso é necessário comparar com resultados experimentais.

E, finalmente, para a mistura $CH_4 - CD_4$:

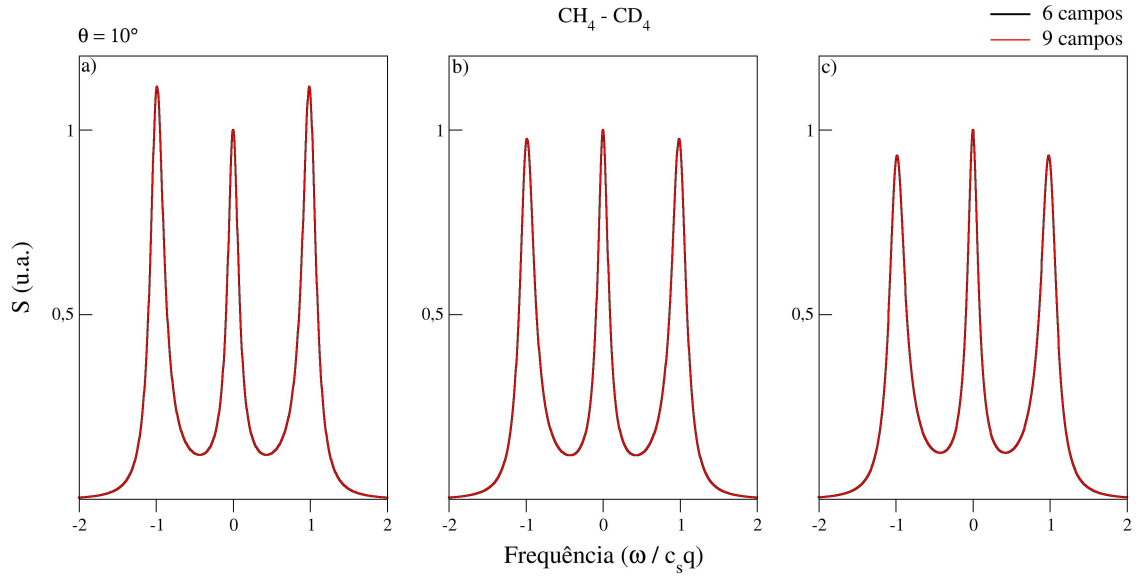


Figura 5.8: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - CD_4$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 10^\circ$. Em a), concentração c do metano é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

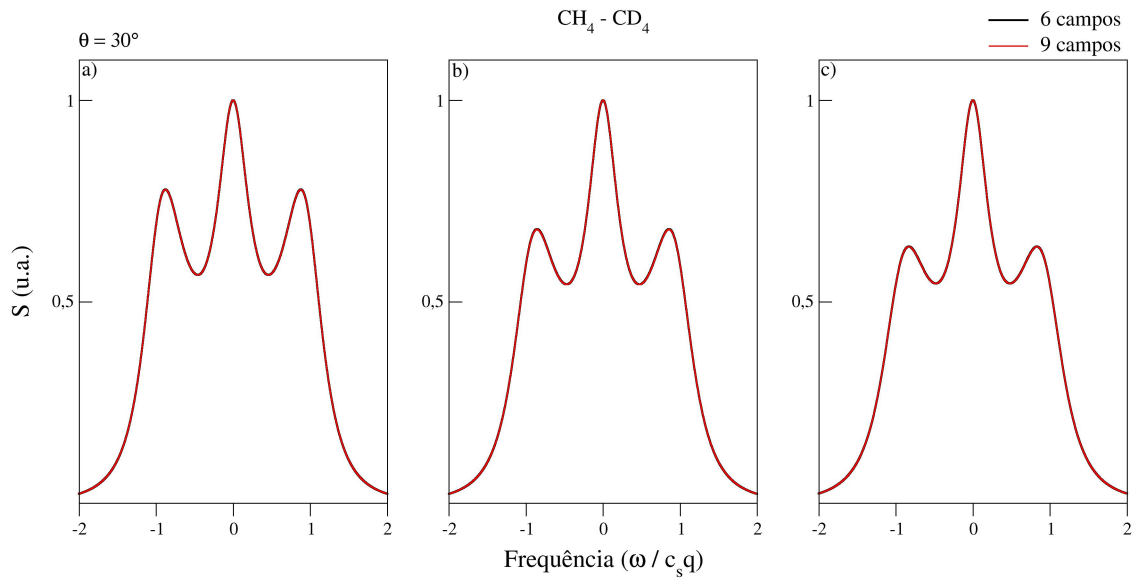


Figura 5.9: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura de $CH_4 - CD_4$ a pressão $p = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \text{ K}$, comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e $\theta = 30^\circ$. Em a), concentração c do metano é 0.1, em b) $c = 0.5$ e em c) $c = 0.9$.

Tabela 5.5: Valores de y para uma mistura de $CF_4 - CD_4$.

| θ | c | y_1 | y_2 | y |
|------------|-----|---------|---------|---------|
| 10° | 0.1 | 10.3225 | 10.7754 | 10.7283 |
| | 0.5 | 10.5924 | 11.0859 | 10.8336 |
| | 0.9 | 10.8623 | 11.3965 | 10.9134 |
| 30° | 0.1 | 3.4760 | 3.6285 | 3.6127 |
| | 0.5 | 3.5669 | 3.7331 | 3.6482 |
| | 0.9 | 3.6578 | 3.8377 | 3.6750 |

Novamente, as teorias de seis e nove campos fornecem resultados equivalentes porque a razão dos tempos de relaxação é desprezível. Os espectros indicam que o sistema se encontra no regime hidrodinâmico, apesar de y possuir valor pequeno. Por isso, é necessário comparar com resultados experimentais.

É interessante que se saiba o que é responsável pela largura e intensidade dos picos. Para tanto, deve-se olhar para as raízes do determinante de $[s \mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q}, s)]$. Considere, inicialmente, a seguinte definição para a transformada inversa de Laplace:

$$\langle \delta \Psi_\alpha(\vec{q}, t) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} \langle \delta \Psi_\alpha(\vec{q}, s) \delta \Psi_\beta^*(\vec{q}, 0) \rangle e^{st} ds. \quad (5.9)$$

Usando a definição acima, a função de correlação em função do tempo para a temperatura reduzida é calculada como:

$$\langle \delta \phi(\vec{q}, t) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} \langle \delta \phi(\vec{q}, s) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \rangle e^{st} ds. \quad (5.10)$$

Devido à natureza complexa da integral e a presença de um polinômio no denominador (observe a equação (4.110) - a expressão é dividida pelo determinante da matriz $[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q}, s)]$), é necessário utilizar o teorema dos resíduos.

Para uma observação analítica das equações, escolhe-se trabalhar com as funções de correlação da teoria de 6 campos, pois sua matriz (4.95) de quarta ordem permite o manuseio algébrico.

Assim, a expressão (5.10) torna-se, após utilizar o teorema de resíduos:

$$\langle \delta \phi(\vec{q}, t) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = V \frac{k T^2}{\rho c_p} \sum_{i=1}^r \frac{\mathcal{A}(s_i)}{\mathcal{M}'(s_i)} e^{s_i t}, \quad (5.11)$$

em que s_i corresponde aos zeros do determinante $\mathcal{M}(s)$ e $\mathcal{M}'(s_i)$ sua derivada.

Quando as seguintes condições são satisfeitas,

$$\frac{D_V q}{c_s} \ll 1, \quad \frac{D_T q}{c_s} \ll 1, \quad \frac{D q}{c_s} \ll 1, \quad (5.12)$$

têm-se as seguintes expressões para s_i :

$$s_{1,2} = \pm i c_s q - \Gamma q^2, \quad (5.13)$$

$$s_{3,4} = -\frac{1}{2}(D_T + D W)q^2 \pm [(D_T + D W)^2 - 4D_T D]^{1/2} q^2, \quad (5.14)$$

sendo o coeficiente de absorção acústica Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left[D_V + (\gamma - 1) D_T + \rho^2 c_s^2 D \varphi \mathcal{P}^2 \right] , \quad (5.15)$$

e

$$W = 1 + \frac{\kappa_T^2 \varphi}{T c_p} . \quad (5.16)$$

Substituindo (5.13) e (5.14) em (5.11), obtém-se:

$$< \delta \phi(\vec{q}, t) \delta \phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{k T^2}{\rho c_p} \left[\frac{s_4 + D q^2}{s_4 - s_3} e^{s_4 t} - \frac{s_3 + D q^2}{s_4 - s_3} e^{s_3 t} \right] . \quad (5.17)$$

Repete-se o procedimento para as demais funções de correlação (4.112) - (4.119). Ao final, o fator de estrutura, novamente no espaço de Laplace, é escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) = & \frac{V}{\pi} \left\{ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c}^2 \frac{k T^2}{\rho c_p} \left(\frac{1}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_3(s_3 + D q^2)}{\omega^2 + s_3^2} - \frac{s_4(s_4 + D q^2)}{\omega^2 + s_4^2} \right] + \right. \\ & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi}^2 \frac{k T}{\rho \varphi} \left(\frac{1}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_4(s_3 + D q^2)}{\omega^2 + s_4^2} - \frac{s_3(s_4 + D q^2)}{\omega^2 + s_3^2} \right] + \\ & 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c,\phi} \frac{k T}{\rho c_p} \kappa_T \left(\frac{D q^2}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_4}{\omega^2 + s_4^2} - \frac{s_3}{\omega^2 + s_3^2} \right] + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 \rho k T c_s^2 \left[\frac{\Gamma q^2}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega + c_s q)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega - c_s q)^2} \right] + \\ & \frac{1}{2} \rho k T c_s q \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} (D_V - \Gamma) - 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \mathcal{P} D - \right. \\ & 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{c,p} \frac{T \beta_T}{\rho c_p} \left(D_T + \frac{\rho \kappa_T \varphi}{T \beta_T} \mathcal{P} D \right) \left. \times \right. \\ & \left. \left[\frac{\omega + c_s q}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega + c_s q)^2} - \frac{\omega - c_s q}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega - c_s q)^2} \right] \right\} . \quad (5.18) \end{aligned}$$

Observa-se, portanto, que $S(\vec{q}, \omega)$ consiste da soma de três picos. O pico central, chamado de *Rayleigh*, tem intensidade máxima em $\omega = 0$, como se verifica em todos os espectros apresentados anteriormente. Esta curva é resultado da sobreposição de três *Lorentzianas*, em que as flutuações na temperatura e concentração predominam, isto é, têm sua origem nas funções de correlação da temperatura e concentração:

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega)_{Rlgh} = & \frac{V}{\pi} \left\{ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c}^2 \frac{k T^2}{\rho c_p} \left(\frac{1}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_3(s_3 + D q^2)}{\omega^2 + s_3^2} - \frac{s_4(s_4 + D q^2)}{\omega^2 + s_4^2} \right] + \right. \\ & \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi}^2 \frac{k T}{\rho \varphi} \left(\frac{1}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_4(s_3 + D q^2)}{\omega^2 + s_4^2} - \frac{s_3(s_4 + D q^2)}{\omega^2 + s_3^2} \right] + \\ & 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{c,\phi} \frac{k T}{\rho c_p} \kappa_T \left(\frac{D q^2}{s_4 - s_3} \right) \left[\frac{s_4}{\omega^2 + s_4^2} - \frac{s_3}{\omega^2 + s_3^2} \right] \left. \right\} . \quad (5.19) \end{aligned}$$

Os outros dois picos de *Brillouin* têm máximos em $\omega = \pm c_s q$. São dois pois as ondas se propagam em duas direções:

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}, \omega)_{Brln} = & \frac{V}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 \rho k T c_s^2 \left[\frac{\Gamma q^2}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega + c_s q)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega - c_s q)^2} \right] + \right. \\
& \frac{1}{2} \rho k T c_s q \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi}^2 (D_V - \Gamma) - 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,\phi} \mathcal{P} D - \right. \\
& \left. 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{c,\phi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \right)_{c,p} \frac{T \beta_T}{\rho c_p} \left(D_T + \frac{\rho \kappa_T \varphi}{T \beta_T} \mathcal{P} D \right) \right] \times \\
& \left. \left[\frac{\omega + c_s q}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega + c_s q)^2} - \frac{\omega - c_s q}{(\Gamma q^2)^2 + (\omega - c_s q)^2} \right] \right\}. \quad (5.20)
\end{aligned}$$

Os picos de Brillouin resultam do espalhamento inelástico devido a flutuações na pressão. Seus deslocamentos são proporcionais à velocidade adiabática do som; já o formato dos picos, isto é, sua largura à meia altura, depende do parâmetro Γ e, por sua vez, dos coeficientes de transporte da mistura.

Na Figura 5.10, são apresentados os picos de Rayleigh e Brillouin, respectivamente. Os espectros foram calculados para a mistura de $CH_4 - SF_6$.

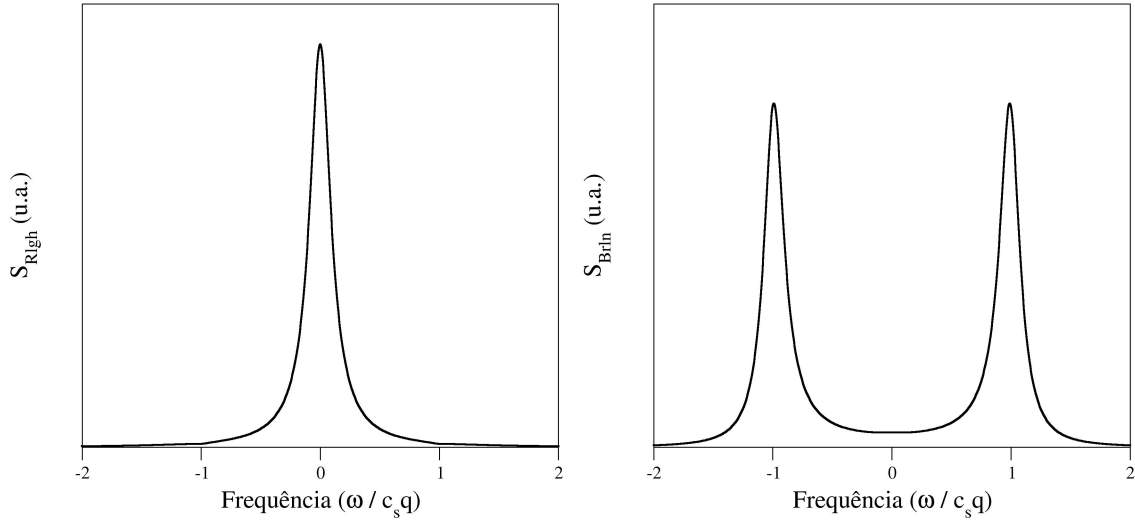


Figura 5.10: À esquerda, o espectro de Rayleigh. Note que o pico está centrado em $\omega = 0$, como discutido anteriormente. À direita, o espectro de Brillouin; os picos estão centrados em $\omega = \pm 1$. A frequência ω foi normalizada por $c_s q$.

Capítulo 6

Conclusões

A partir da teoria clássica do eletromagnetismo é possível descrever a luz espalhada, ou o campo elétrico espalhado, em função de flutuações da constante dielétrica. Tais flutuações são regidas pela dinâmica das variáveis macroscópicas que compõem a constante dielétrica; esta pode ser função da concentração, pressão e temperatura, como foi considerado ao longo deste trabalho.

A dinâmica destas variáveis macroscópicas é determinada pelas equações hidrodinâmicas obtidas a partir da equação de Boltzmann. Quando se considera o potencial de esfera rígida lisa, obtém-se o sistema de equações para misturas monoatômicas. Tratando-se de gases poliatômicos, é necessário resolver as equações de Boltzmann para um potencial de esfera rígida rugosa, pois este incorpora o movimento rotacional das moléculas.

Uma vez disposto a teoria, ou seja, o conjunto de equações, deve-se fazer uso das funções de correlação para calcular o fator de estrutura dinâmico. É a partir desta grandeza real que os espectros de espalhamento são elaborados.

No regime hidrodinâmico, dentro do qual o presente trabalho foi desenvolvido, os espectros de espalhamento da luz são compostos por três picos bem definidos: o central, chamado de espalhamento de Rayleigh, tem origem nas flutuações da concentração e temperatura; os outros dois picos simétricos, que recebem o nome de espalhamento de Brillouin, têm origem do espalhamento inelástico devido a flutuações na pressão.

Para calcular o fator de estrutura, fez-se uso das teorias de seis e nove campos. A primeira, composta por seis campos (densidade da mistura, concentração de um constituinte, velocidade da mistura e temperatura), faz uso de uma equação constitutiva para o fluxo de difusão. Já a teoria de nove campos, substitui essa relação constitutiva por uma equação de relaxação, que aumenta em três o número total de campos (cada componente do fluxo contribui com um). Em algumas situações, como para ângulos de espalhamento pequenos ou concentrações baixas de um determinado constituinte, ambas as teorias fornecem resultados iguais. No entanto, a medida que o ângulo aumenta e a concentração muda, os espectros passam a divergir.

Para as misturas $CH_4 - SF_6$ e $CH_4 - CF_4$, as duas teorias geraram resultados semelhantes para um ângulo $\theta = 10^\circ$, como é observado na Figura 5.2. Conforme o ângulo aumenta, o comprimento de onda do vetor \vec{q} se aproxima do livre caminho médio das moléculas, e o sistema já não mais está no regime hidrodinâmico. Conforme a concentração de CH_4 aumenta, a divergência entre os espectros se torna mais evidente.

Soma-se a isso o fato de que o tempo de relaxação da velocidade relativa, τ_u , se torna mais significativo que o tempo de equilíbrio da viscosidade, τ_s , como mostra a Figura 5.1. Ainda de acordo com este gráfico, pode-se afirmar que quando a fração molar do metano

é superior a meio, a razão das frequências aumenta abruptamente e a divergência entre as teorias é grande. Neste momento, não se deve utilizar a teoria de seis campos, pois é necessário considerar a equação dinâmica para o fluxo de difusão.

Para as misturas $CH_4 - CD_4$ e $CF_4 - SF_6$, no entanto, todos os espectros destas misturas evidenciam a concordância das teorias. Isso ocorre porque a razão dos tempos de relaxação se manteve praticamente constante, de forma que é indiferente utilizar a equação constitutiva ou a equação de relaxação do fluxo de difusão.

Portanto, a partir do procedimento e das equações utilizadas neste trabalho é possível determinar o espectro de espalhamento de luz em gases que estão no regime hidrodinâmico.

Referências Bibliográficas

- [1] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic Light Scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1990.
- [2] J.W.S. Rayleigh. *Scientific Papers: 1892-1901*. BiblioBazaar, 2015.
- [3] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition, 1999.
- [4] Wilson Marques Jr. Rayleigh-brillouin light scattering in binary mixtures of monatomic gases: The role of the interparticle potential function in the two-fluid theory. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 1996.
- [5] J G Dil. Brillouin scattering in condensed matter. *Reports on Progress in Physics*, 45(3):285, 1982.
- [6] Raymond D. Mountain and J. M. Deutch. Light scattering from binary solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 50(3):1103–1108, 1969.
- [7] M. G. Rodbard and G. M. Kremer. Kinetic theory for mixtures of polyatomic gases of rough spherical molecules. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 2(7):1269–1280, 1990.
- [8] J.H. Ferziger and H.G. Kaper. *Mathematical theory of transport processes in gases*. North-Holland Pub. Co., 1972.
- [9] Wilson Marques Jr. Berechnung von streuspektren in mischungen einatomiger idealer gase. Master’s thesis, Technischen Universität Berlin, 1994.
- [10] I. Müller. *Thermodynamics*. Interaction of Mechanics and Mathematics Series. Pitman, 1985.
- [11] S. Chapman and T.G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1970.
- [12] R.K. Pathria and P.D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier Science, 1996.
- [13] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, Feb 1931.
- [14] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38:2265–2279, Dec 1931.

- [15] J H Hannay. The clausius-mossotti equation: an alternative derivation. *European Journal of Physics*, 4(3):141, 1983.
- [16] J. Kestin, K. Knierim, E. A. Mason, B. Najafi, S. T. Ro, and M. Waldman. Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixtures at low density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1):229–303, 1984.
- [17] Yuanqing Wang, Yin Yu, Kun Liang, Wilson Marques, Willem van de Water, and Wim Ubachs. Rayleigh-brillouin scattering in sf₆ in the kinetic regime. *Chemical Physics Letters*, 669(Supplement C):137 – 142, 2017.
- [18] W.M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis, 2012.

Apêndice A

Termodinâmica dos gases monoatômicos

Equação de Gibbs e propriedades

A equação de Gibbs para um constituinte gasoso α é [10]:

$$ds_\alpha = \frac{1}{T} d\epsilon_\alpha + p_\alpha d\left(\frac{1}{\rho_\alpha}\right) \quad (1)$$

Assumindo que a energia interna específica de um gás seja função de ρ e T , pode-se expandir a derivada total da seguinte forma:

$$ds_\alpha = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial T} \right) \partial T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right) \partial \rho_\alpha - \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha^2} d\rho_\alpha . \quad (2)$$

Em gases ideais, como os tratados neste trabalho, a derivada da energia interna com relação à densidade é nula; por isso, a densidade de entropia pode ser calculada fazendo-se a integral indefinida da equação acima:

$$s_\alpha = c_v^\alpha \ln T - \frac{k}{m_\alpha} \ln \rho_\alpha + \alpha , \quad (3)$$

em que α é uma constante de integração e $c_v^\alpha = \frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial T}$.

De acordo com a lei de Dalton, uma mistura de gases ideais pode ser tratada como a contribuição separada das pressões, energias internas e entropias. Assim, a densidade de entropia da mistura é:

$$s = \sum_{\alpha=1}^{\nu} c_\alpha s_\alpha \quad (4)$$

Para um único fluido, o potencial químico é:

$$\mu_\alpha = \epsilon_\alpha - T s_\alpha + \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} , \quad (5)$$

enquanto que o potencial químico de uma mistura binária é definido como:

$$\mu = \mu_1 - \mu_2 . \quad (6)$$

Tendo definido estas grandezas, é possível calcular os coeficientes κ_p , β_T , c_v e c_p .

Escreve-se a densidade como:

$$\rho = \frac{p}{k T} \frac{m_1 m_2}{m_2 c + m_1 (1 - c)} , \quad (7)$$

enquanto que a densidade de energia interna para gases monoatômicos é:

$$\epsilon_\alpha = \frac{3}{2} \frac{k T}{m_\alpha} . \quad (8)$$

Dessa forma,

$$\kappa_p = p \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{c,T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T}} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1 m_2} c (1 - c) (m_2 c + m_1 (1 - c)) ; \quad (9)$$

$$c_v = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{k}{m_1} + \frac{3}{2} \frac{k}{m_2} ; \quad (10)$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) = \frac{5}{2} \frac{k c}{m_1} + \frac{5}{2} \frac{k (1 - c)}{m_2} ; \quad (11)$$

$$\beta_T = \frac{1}{T} . \quad (12)$$

Valores dos coeficientes

Para o espectro apresentado no capítulo três, foram utilizados os seguintes coeficientes retirados da literatura [16]:

Tabela 1: Valores dos coeficientes de transporte para uma mistura de $0.25He - 0.75Xe$ numa temperatura de $20^\circ C$ e pressão $1 bar$.

| $\lambda (mW/m K)$ | $\eta (\mu Pa s)$ | $\kappa_T / (c (1 - c))$ | $D (10^{-4} m^2/s)$ |
|--------------------|-------------------|--------------------------|---------------------|
| 17.50 | 23.60 | 0.3360 | 0.5444 |

Apêndice B

Coeficientes para uma mistura de gases poliatômicos

Teoria de 6 campos

Os coeficientes para uma mistura binária poliatômica são [7]:

$$A_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \frac{\rho_{\alpha}\rho_{\gamma}}{m_{\alpha} + m_{\gamma}} \left[(\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{\rho_{\beta}}{\rho_{\nu}} (\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\alpha\nu}) \right]; \quad (13)$$

$$B_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi}{km_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha} + m_{\gamma}} (\rho_{\alpha}\delta_{\gamma\beta} - \rho_{\gamma}\delta_{\alpha\beta}); \quad (14)$$

$$E_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{16}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{m_{\alpha}\rho_{\alpha}}{(m_{\alpha} + m_{\gamma})^2} \left\{ \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left(\frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \delta_{\gamma\beta} - \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \frac{\kappa_{\alpha\gamma}}{(\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^2} \left[\left(1 + \frac{\kappa_{\alpha\gamma}}{\kappa_{\gamma}} \right) \delta_{\gamma\beta} + \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \left(1 + \frac{\kappa_{\alpha\gamma}}{\kappa_{\alpha}} \right) \delta_{\alpha\beta} \right] \right\}; \quad (15)$$

$$F_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{16}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{m_{\alpha}\rho_{\alpha}}{(m_{\alpha} + m_{\gamma})^2} \left[\frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left(\frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \delta_{\gamma\beta} - \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{10} \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \frac{13\kappa_{\alpha\gamma} + 6}{(\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^2} \left(\delta_{\gamma\beta} + \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) \right]; \quad (16)$$

$$R_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{4}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k^3}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\alpha}\rho_{\gamma}}{(m_{\alpha} + m_{\gamma})^2} \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left(6 \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} + 5 \right) \left[(\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{\rho_{\beta}}{\rho_{\nu}} (\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\alpha\nu}) \right]; \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
S_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{4}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\alpha} m_{\alpha\gamma}}{(m_{\alpha} + m_{\gamma})^2} \left\{ \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left[\left(6 \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} + 1 \right) \delta_{\gamma\beta} - \right. \right. \\
& \left. \left(6 \frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} + 1 \right) \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right] + \frac{2}{5} \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \frac{18\kappa_{\alpha\gamma}^3 + 33\kappa_{\alpha\gamma}^2 + 40\kappa_{\alpha\gamma} + 9}{(\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^3} \left(\delta_{\gamma\beta} - \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) - \right. \\
& \left. \frac{4}{5} \frac{17\kappa_{\alpha\gamma} + 4}{(\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^2} \left(\frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \delta_{\gamma\beta} + \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\} ; \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{16}{9} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{m_{\alpha\gamma} \rho_{\alpha}}{(m_{\gamma} + m_{\alpha})^2} \left[\frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \left(5 - 2 \frac{m_{\gamma}}{m_{\alpha}} \frac{3\kappa_{\alpha\gamma} - 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \right) \delta_{\alpha\beta} + \right. \\
& \left. 2 \frac{m_{\gamma} \kappa_{\alpha}}{m_{\alpha} \kappa_{\gamma}} \left(\frac{5}{2} + \frac{3\kappa_{\alpha\gamma} - 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \right) \delta_{\gamma\beta} \right] \frac{\kappa_{\alpha\gamma}^2}{\kappa_{\alpha} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^2} ; \quad (19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} 4 a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k^3}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\alpha} \rho_{\gamma}}{m_{\alpha} (m_{\alpha} + m_{\gamma})} \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left[(\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \right. \\
& \left. \frac{\rho_{\beta}}{\rho_{\nu}} (\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\alpha\nu}) \right] ;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{4}{5} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\alpha} m_{\gamma}}{(m_{\alpha} + m_{\gamma})^2} \left\{ \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \left(\delta_{\gamma\beta} - \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \right) + \right. \\
& \left. \frac{4}{3} \frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \frac{\kappa_{\alpha\gamma}^2}{\kappa_{\alpha} (1 + \kappa_{\alpha\gamma})^2} \left[\frac{11\kappa_{\alpha\gamma} + 3}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \delta_{\beta\gamma} + 5 \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \left(\frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} - \frac{2}{5} \frac{3\kappa_{\alpha\gamma} - 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \right) \delta_{\alpha\beta} \right] \right\} ; \quad (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi k}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\alpha}}{m_{\gamma} + m_{\alpha}} \left\{ - \frac{2\kappa_{\alpha\gamma} + 1}{\kappa_{\alpha\gamma} + 1} \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} + 2 \frac{m_{\alpha\gamma} \kappa_{\alpha\gamma}}{m_{\gamma} \kappa_{\alpha} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)} \right. \\
& \left[\left(2 \frac{m_{\gamma} \kappa_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)} - 1 \right) + \frac{m_{\alpha\gamma} \kappa_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)} \left(1 - \frac{8}{3} \frac{m_{\alpha\gamma} \kappa_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)} \right) \right] \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} + \right. \\
& \left. \frac{2}{3} \frac{m_{\alpha\gamma}^2 \kappa_{\alpha\gamma}^2 (11\kappa_{\alpha\gamma} + 3)}{m_{\alpha}^2 \kappa_{\alpha} \kappa_{\gamma} (\kappa_{\alpha\gamma} + 1)^3} \delta_{\beta\gamma} \right\} . \quad (21)
\end{aligned}$$

Funções de correlação e cofatores

O cálculo das funções de correlação foi apresentado na seção 3.4. Considere a função de correlação da temperatura ϕ :

$$< \delta\phi(\vec{q}, s) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) > = V \frac{kT^2}{\rho c_p} [s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{11}^{-1} . \quad (22)$$

Seja $\mathcal{M}(s)$ o determinante de $[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]$. A inversa desta última pode ser escrita como a matriz dos cofatores dividida pelo determinante da matriz original:

$$[s\mathbf{I} + \mathbf{M}(\vec{q})]_{11}^{-1} = \frac{C_{11}}{\mathcal{M}(s)} = \frac{\mathcal{A}(s)}{\mathcal{M}(s)} . \quad (23)$$

O cálculo das demais funções de correlação é idêntico ao apresentado acima. Os cofatores são:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(s) = & s^3 + s^2(D_V q^2 + (\gamma - 1)D_T q^2 + (M - \omega + 1)Dq^2) + s((\gamma - 1)(D_V D_T q^4 + \\ & D_T Dq^4) + (M - \omega + 1)D_V Dq^4 + (c_s q)^2) + (\gamma - 1)D_V D_T Dq^6 + \\ & Dc_s^2 q^4 ;\end{aligned}\quad (24)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{B}(s) = & s^3 + s^2(D_V q^2 + \gamma D_T q^2 + (M - 1)Dq^2) + s(\gamma D_V D_T q^4 + \\ & (N - \gamma)D_T Dq^4) + (M - 1)D_V Dq^4 + (c_s q)^2 + D_T c_s^2 q^4 + \\ & (\omega - 1)Dc_s^2 q^4 + (N - \gamma)D_V D_T Dq^6 ;\end{aligned}\quad (25)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{C}(s) = & s^3 + s^2(D_V q^2 + D_T q^2 + \omega Dq^2) + s(D_V D_T q^4 + D_T Dq^2 + \\ & \omega D_V Dq^4) + D_V D_T Dq^6 ;\end{aligned}\quad (26)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(s) = & -s^2 q^2 \frac{\kappa_T D \varphi}{c_p} + s \left[\left(\frac{D \kappa_T}{c_p} \right) \left(D_T \varphi (\gamma - 1) q^4 - D_V \varphi q^4 \right) + \right. \\ & D D_T \mathcal{P} \varphi \rho T c_s^2 \frac{\beta_T}{c_p} \left. \right] - \frac{D \kappa_T}{c_p} \left[D_T D_V \varphi (\gamma - 1) q^6 - c_s^2 \varphi q^4 \right] + \\ & D D_T \mathcal{P} \varphi \rho T c_s^2 \frac{\beta_T}{c_p} ;\end{aligned}\quad (27)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(s) = & -s^2 \frac{q^2}{c_p} \left(\kappa_T \mathcal{P} \varphi + \frac{\beta_T T D_T}{\rho} \right) - s q^4 \frac{D}{c_p} \left(D_V \kappa_T \mathcal{P} \varphi - \frac{\beta_T T D_T}{\rho} \right) \\ & - \frac{\beta_T D D_T D_V T q^6}{\rho c_p} ;\end{aligned}\quad (28)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(s) = & -s^2 q^2 \frac{D \kappa_T}{T} - s q^4 \frac{D \kappa_T}{T} \left(D_T (\gamma - 1) + D_V \right) + s \beta_T D c_s^2 D_T \mathcal{P} \rho + \\ & q^6 D D_T D_V \left(\beta_T c_s^2 \mathcal{P} \rho + \frac{\kappa_T}{T} (1 - \gamma) \right) - q^4 \frac{D c_s^2 \kappa_T}{T} ;\end{aligned}\quad (29)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{G}(s) = & -s^2 q^2 D \mathcal{P} + s q^4 \left(\frac{\beta_T D D_T \kappa_T}{c_p \rho} - D \mathcal{P} (D_T + D_V) \right) + \\ & q^6 D D_T D_V \left(\frac{\beta_T \kappa_T}{c_p \rho} - \mathcal{P} \right) ;\end{aligned}\quad (30)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(s) = & -s^2 q^2 \left(\frac{D \kappa_T \mathcal{P} \varphi}{c_p} + \frac{\beta_T D_T T}{c_p \rho} \right) - s q^4 \left(\frac{D D_V \kappa_T \mathcal{P} \varphi}{c_p} + \right. \\ & \left. \frac{\beta_T D_T T}{c_p \rho} (D + D_V) \right) - q^6 \frac{\beta_T D D_T D_V T}{c_p \rho} ;\end{aligned}\quad (31)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{I}(s) = & -s^2 q^2 c_s^2 \rho^2 D \mathcal{P} \varphi - s q^4 D \varphi \rho c_s^2 \left(D_T \rho + D_V \rho - \frac{\beta_T D_T \kappa_T}{c_p} \right) - \\ & q^6 D D_T D_V \varphi c_s^2 \left(\frac{\beta_T \kappa_T \rho}{c_p} + \rho^2 \mathcal{P} \right) ;\end{aligned}\quad (32)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{J}(s) = & s^2 \kappa_T D q^2 + s(\kappa_T D_V D q^4 - \rho T c_s^2 \beta_T \frac{\kappa_p}{p} D_T D q^4) + \kappa_T D c_s^2 q^4 - \\ & \rho T c_s^2 \beta_T \frac{\kappa_p}{p} D_V D_T D q^6 ;\end{aligned}\quad (33)$$

$$\mathcal{K}(s) = s^2 \mathcal{P} D q^2 + s(\mathcal{P} D_V D q^4 + \frac{\kappa_p}{p} D_T D q^4) + \frac{\kappa_p}{p} D_V D_T D q^6 ;\quad (34)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(s) = & s^2 (D_T q^2 + \frac{\rho \kappa_T}{T \beta_T} \varphi \mathcal{P} D q^2) + s(D_V D_T q^4 + D_T D q^4 + \frac{\rho \kappa_T}{T \beta_T} \varphi \mathcal{P} D_V D q^4) + \\ & D_V D_T D q^6 ;\end{aligned}\quad (35)$$

enquanto que o determinante da matriz é:

$$\begin{aligned}\mathcal{M}(s) = & s^4 + s^3 q^2 (M D + D_V + \gamma D_T) + s^2 q^2 \left(\gamma D_V D_T q^2 + N D_T D q^2 + \right. \\ & \left. M D_V D q^2 + c_s^2 \right) + s q^2 \left(D_T c_s^2 q^2 + \omega D c_s^2 q^2 + N D_V D_T D q^4 \right) + \\ & q^6 D_T D c_s^2 ,\end{aligned}\quad (36)$$

sendo:

$$M = 1 + \frac{\kappa_T^2}{c_p T} \varphi + \rho^2 c_s^2 \varphi \mathcal{P}^2 ;\quad (37)$$

$$N = \gamma + \rho^2 c_s^2 \varphi \left(\frac{\kappa_p}{p} \right)^2 ;\quad (38)$$

$$W = 1 + \frac{\kappa_T^2}{c_p T} \varphi .\quad (39)$$

Teorema dos resíduos - integração complexa

Seja $f(z)$ analítica numa vizinhança de $z = a$. O resíduo de $f(z)$ no ponto $z = a$ é definido como:

$$2\pi i \sum_{i=1}^n \text{Res}\{f(a_i)\} = \oint_C f(z) dz ,\quad (40)$$

em que C é um caminho fechado envolvendo os pontos $z = a_i$.

Se $z = a$ é uma singularidade de $f(z) = \frac{\varphi(z)}{\psi(z)}$, com $\varphi(a) \neq 0$ e $\psi(a) = 0$, então

$$\text{Res}\{f(a)\} = \frac{\varphi(a)}{\psi'(a)} .\quad (41)$$

Assim, a equação (5.10) pode ser escrita como:

$$< \delta\phi(\vec{q}, t) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) > = \frac{1}{2\pi i} V \frac{kT^2}{\rho c_p} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} \frac{\mathcal{A}(s)}{\mathcal{M}(s)} e^{st} ds .\quad (42)$$

$$\langle \delta\phi(\vec{q}, t) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = V \frac{kT^2}{\rho c_p} \sum_{i=1}^n \text{Res} \left\{ \frac{\mathcal{A}(s_i)}{\mathcal{M}(s_i)} e^{s_i t} \right\} \quad (43)$$

Portanto,

$$\langle \delta\phi(\vec{q}, t) \delta\phi^*(\vec{q}, 0) \rangle = V \frac{kT^2}{\rho c_p} \sum_{i=1}^n \frac{\mathcal{A}(s_i)}{\mathcal{M}'(s_i)} e^{s_i t} , \quad (44)$$

em que s_i corresponde aos zeros do denominador.

Termodinâmica dos gases poliatômicos

Para deduzir a expressão (4.102), considere a equação de Gibbs após integração:

$$s_\alpha = 3 \frac{k}{m_\alpha} \ln T - \frac{k}{m_\alpha} \ln \rho_\alpha + C_\alpha . \quad (45)$$

A Substituição de (45) em (4.62) resulta em:

$$\mu = \mu_1 - \mu_2 = 4kT \frac{m_2 - m_1}{m_1 m_2} - 3kT \frac{m_2 - m_1}{m_1 m_2} \ln T + \frac{kT}{m_1} \ln \rho c - \frac{kT}{m_2} \ln \rho(1 - c) . \quad (46)$$

Portanto, pode-se fazer

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} &= \frac{\partial(\mu, p)}{\partial(c, p)} = \frac{\frac{\partial(\mu, p)}{\partial(c, \rho)}}{\frac{\partial(c, p)}{\partial(c, \rho)}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{\rho, T} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_{c, T} \left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{c, T} \\ &= \frac{kT}{c(1 - c)(m_2 c + m_1(1 - c))} . \end{aligned} \quad (47)$$

Para a dedução das equações (4.105) e (4.106), considere a seguinte expressão para a densidade:

$$\begin{aligned} p = nkT &= \left(\frac{n_1 m_1 + n_2 m_1}{m_1} \right) kT = \left(\frac{m_2 \rho c + m_1 \rho(1 - c)}{m_1 m_2} \right) kT \\ \therefore \rho &= \frac{p}{kT} \frac{m_1 m_2}{(m_2 c + m_1(1 - c))} . \end{aligned} \quad (48)$$

Portanto, o *coeficiente de expansão térmica* é facilmente calculado:

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} . \quad (49)$$

Para o cálculo do *calor específico a pressão constante* c_p , faz-se a substituição (48) em (45). A entropia da mistura é definida como:

$$s = c_1 s_1 + c_2 s_2 , \quad (50)$$

e, portanto,

$$s = 3 \frac{k}{m_1} c \ln T - \frac{k}{m_1} c \ln \rho c + 3 \frac{k}{m_2} (1 - c) \ln T - \frac{k}{m_2} (1 - c) \ln \rho(1 - c) + C . \quad (51)$$

Assim,

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) = 4 \frac{k}{m_1} c + 4 \frac{k}{m_2} (1 - c) . \quad (52)$$